This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

VORLESUNGEN

ÜBER

ANORGANISCHE CHEMIE

FÜR STUDIERENDE DER MEDIZIN

VON

DR. ERNST COHEN UND **DR. P. VAN ROMBURGH**

O. Ö. PROFESSOREN AN DER REICHSUNIVERSITÄT ZU UTRECHT

MIT 68 FIGUREN NACH ORIGINALPHOTOGRAMMEN

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1906.

Chem 449.06.3

Harvard College Library

BOUGHT WITH THE INCOME

FROM THE BEQUEST OF

PROF. JOHN FARRAR, LL.D.

AND HIS WIDOW

ELIZA FARRAR

FOR

"BOOKS IN THE DEPARTMENT OF MATHEMATICS, ASTRONOMY, AND NATURAL PHILOSOPHY"

SCIENCE CENTER LIBRARY

Da sich ferner herausgestellt hat, dass die Betrachtungen über Dampfdichten in hohem Masse an Einheitlichkeit gewinnen, wenn man ihnen im System $O = 16$ die Dichte des Sauerstoffs bei 0° und 760 mm Druck zugrunde legt, haben wir uns nicht davor gescheut, von der bisher wohl in den meisten Büchern immer noch befolgten „Mode" abzuweichen und die Dampfdichte gasförmiger Stoffe nicht auf diejenige des Wasserstoffs, bzw. der Luft zu beziehen.

Herrn Dr. Felix Fraenckel in Heidelberg sind wir nicht nur für seine Hilfe beim Lesen der Korrekturen, sondern auch für manche wertvolle sachliche Bemerkung zu grossem Danke verpflichtet.

Die Figuren wurden nach photographischen Originalaufnahmen verfertigt; dieselben sind von Herrn Mechaniker J. W. de Groot hierselbst nach einem eigens dazu ausgearbeiteten Verfahren in dankenswerter Weise hergestellt worden.

Utrecht, im Juli 1906.

Die Verfasser.

Inhaltsverzeichnis.

Erste Vorlesung 1—15.

Probleme der Chemie 1. Das Wasser 2. Lösungen 2. Filtrieren 3. Destillieren 4. Löslichkeit 6. Analyse des Wassers 9. Reaktionen 12. Reaktionsgeschwindigkeit 12. Katalyse 13. Gemisch und Verbindung 14.

Zweite Vorlesung 16—32.

Quantitative Beziehungen 16. Gesetz von der Erhaltung des Gewichts 17. Elemente 17. Synthese 18. Gesetz der konstanten Proportionen 18. Gesetz der multiplen Proportionen 19. Atomhypothese 19. Atome und Moleküle 19. Molekulargewicht 25. Symbole 25. Tabelle der Atomgewichte 26. Chemische Gleichungen 26. Prozentische Zusammensetzung des Wassers 27. Dampfdichte 29. Analyse des Wassers 29. Dampfdichtebestimmung 30.

Dritte Vorlesung 33—44.

Kristalle 34. Reversible Umwandlungen 35. Umwandlungstemperatur 36. Sublimation 36. Gefrierpunkt von Lösungen 38. Elektrische Zerstäubung 39. Dialyse 40. Kristalloide und Kolloide 40. Gefrierpunktserniedrigung 41.

Vierte Vorlesung 45—56.

Elektrolytische Dissoziation 46. Säuren 48. Stärke der Säuren 49. Basen 50. Stärke der Basen 51. Salzbildung 51. Azidimetrie und Alkalimetrie 52. Titrieren 55.

Fünfte Vorlesung 57—65.

Wärmetönungen 57. Gesetz der konstanten Wärmesummen 59. Dissoziation von Gasen 60. Chemische Gleichgewichte 61. Hygroskopische Stoffe 62. Lösung von Gasen 64. Henrysches Gesetz 65.

Sechste Vorlesung 66—77.

Sauerstoff 66. Auffangen von Gasen 70. Verbrennung 72. Oxyde, Oxydation 73. Ozon 75. Allotropie 76.

Siebente Vorlesung 78—87.

Wasserstoff 78. Reduktion 80. Knallgas 80. Wasserstoffsuperoxyd (Perhydrol) 82.

Achte Vorlesung 88—107.

Fluor 88. Fluorwasserstoff 89. Fluorwasserstoffsäure 91. Chlor 91. Chlorwasser 94. Chlorknallgas 95. Chlorwasserstoff 96. Salzsäure 97. Chlormonoxyd 100. Unterchlorige Säure 100. Hydrolyse 103. Chlorsäure 103. Überchlorsäure 107.

Neunte Vorlesung 108—117.

Brom 108. Bromwasserstoff 109. Bromwasserstoffsäure 110. Teilungsgesetz 111. Unterbromige Säure 112. Bromsäure 113. Jod 113. Jodwasserstoff 115. Jodwasserstoffsäure 115. Jodsäure 116. Jodpentoxyd 117. Perjodsäure 117. Jodtrichlorid 117.

Zehnte Vorlesung 118—133.

Schwefel 118. Polymorphie 118. Schwefelwasserstoff 122. Schwefelwasserstoffsäure 123. Basizität der Säuren 124. Strukturformeln 127. Schwefeldioxyd 130.

Elfte Vorlesung 134—148.

Schwefeltrioxyd 134. Schwefelsäure 135. Überschwefelsäure 141. Thioschwefelsäure 142. Chlorsulfonsäure 145. Sulfurylchlorid 145. Selen 145. Selenwasserstoff 146. Selendioxyd 146. Tellur 147. Tellurwasserstoff 148. Tellurdioxyd 148. Tellursäure 148.

Zwölfte Vorlesung 149—161.

Stickstoff 149. Argon 152. Helium 152. Xenon 152. Neon 152. Krypton 152. Ammoniak 154. Hydrazin 159. Stickstoffwasserstoffsäure 159. Hydroxylamin 159. Chlorstickstoff 161. Jodstickstoff 161.

Dreizehnte Vorlesung 162—174.

Salpetersäure 162. Stickstoffpentoxyd 166. Stickstoffperoxyd 167. Stickstofftrioxyd 169. Salpetrige Säure 169. Nitrosylchlorid 171. Nitrosylschwefelsäure 171. Stickoxyd 172. Stickstoffoxydul 173.

Vierzehnte Vorlesung 175—193.

Phosphor 175. Phosphorwasserstoff 180. Phosphortrichlorid 181. Phosphorpentachlorid 182. Phosphortribromid 183. Phosphorpentoxyd 183. Orthophosphorsäure 184. Pyrophosphorsäure 186. Metaphosphorsäure 187. Phosphoroxychlorid 188. Phosphorige Säure 188. Unterphosphorige Säure 189. Unterphosphorsäure 189. Phosphorsesquisulfür 190. Bor 190. Borstickstoff 190. Bortrichlorid 191. Borsäureanhydrid 191. Orthoborsäure 191. Metaborsäure 192. Pyroborsäure 192.

Fünfzehnte Vorlesung 194—212.

Kohlenstoff 194. Kohlendioxyd 199. Kohlenoxyd 208. Kohlenoxychlorid 211.

Sechzehnte Vorlesung 213—231.

Methan 213. Chloroform 216. Tetrachlorkohlenstoff 216. Jodoform 216. Äthylen 216. Acetylen 217. Leuchtgas 217. Ameisensäure 221. Oxalsäure 221. Schwefelkohlenstoff 222. Cyan 223. Cyanwasserstoff 224. Rhodanwasserstoffsäure 225. Silicium 226. Siliciumwasserstoff 227. Siliciumdioxyd 227. Siliciumfluorid 230. Siliciumcarbid 231.

Siebzehnte Vorlesung 232—242.

Lithium 232. Lithiumchlorid 233. Lithiumoxyd 233. Lithiumhydroxyd 234. Lithiumcarbonat 234. Lithiumcarbid 234. Natrium 234. Legierungen 235. Natriumamalgam 237. Natriumperoxyd 238. Natriumhydroxyd 238. Lösungsgleichgewichte 239. Massenwirkungsgesetz 240. Natriumfluorid 242.

Achtzehnte Vorlesung 243—257.

Natriumchlorid 242. Diffusion 245. Osmotischer Druck 246. Natriumbromid 249. Natriumjodid 250. Natriumhypochlorit 250. Natriumperchlorat 250. Natriumhypobromit 250. Natriumsulfit 251. Natriumsulfat 251. Natriumthiosulfat 254. Natriumnitrat 255. Dinatriumphosphat 255. Borax 255. Natriumcarbonat 256. Natriumbicarbonat 257.

Neunzehnte Vorlesung 258—272.

Kalium 258. Kaliumhydroxyd 259. Kaliumchlorid 260. Kaliumbromid 261. Kaliumjodid 261. Kaliumhypochlorit 261. Kaliumchlorat 262. Kaliumperchlorat 262. Kaliumsulfid 263. Kaliumsulfat 263. Kaliumnitrat 264. Kaliumnitrit 265. Kaliumcarbonat 265. Kaliumbicarbonat 266. Kaliumpercarbonat 266. Kaliumcyanid 267. Kaliumsulfocyanid 267. Kaliumsilikat 267. Kaliumoxalat 267. Ammonium 268. Ammoniumfluorid 269. Ammoniumchlorid 269. Ammoniumsulfhydrid 270. Ammoniumsulfid 270. Ammoniumsulfat 271. Ammoniumnitrit 271. Ammoniumnitrat 271. Ammoniumbicarbonat 271.

Zwanzigste Vorlesung 273—290.

Calcium 273. Calciumoxyd 274. Calciumhydroxyd 275. Calciumfluorid 277. Calciumchlorid 277. Chlorkalk 278. Calciumsulfid 279. Calciumsulfit 279. Calciumsulfat 279. Calciumphosphat 281. Calciumcarbid 282. Calciumcarbonat 282. Calciumbicarbonat 283. Calciumoxalat 284. Calciumsilikat 285. Strontium 286. Strontiumoxyd 286. Strontiumsulfat 286. Strontiumnitrat 286. Strontiumcarbonat 287. Baryum 287. Baryumoxyd 287. Baryumperoxyd 288. Baryumhydroxyd 288. Baryumchlorid 289. Baryumsulfat 289. Baryumsulfid 289. Baryumnitrat 290. Baryumcarbonat 290.

Einundzwanzigste Vorlesung 291—307.

Aluminium 291. Aluminothermie 292. Aluminiumoxyd 293. Aluminiumhydroxyd 293. Aluminate 294. Aluminiumchlorid 295. Aluminiumsulfat 295. Doppelsalze 295. Aluminiumsilikat 296. Magnesium 297. Magnesiumoxyd 299. Magnesiumchlorid 300. Magnesiumsulfid 300. Magnesiumsulfat 301. Magnesiumnitrid 301. Magnesiumammoniumphosphat 301. Magnesiumcarbonat 302. Magnesiumsilikate 302. Zink 303. Zinkoxyd 304. Zinkhydroxyd 304. Zinkate 304. Zinkchlorid 305. Zinksulfid 305. Zinksulfat 305. Zinkcarbonat 306. Kadmium 306. Kadmiumoxyd 307. Kadmiumsulfid 307. Kadmiumsulfat 307.

Zweiundzwanzigste Vorlesung 308—323.

Eisen 308. Nomenklatur der Eisenverbindungen 310. Oxydation und Reduktion 311. Ferrooxyd 313. Ferrohydroxyd 313. Ferrochlorid 314. Ferrosulfid 314. Ferrosulfat 315. Ferrocarbonat 317. Ferrooxalat 317. Ferrihydroxyd 318. Ferrioxyd 318. Ferrichlorid 319. Ferrisulfat 320. Komplexe Salze 321. Ferrocyankalium 322. Kaliumferricyanid 323. Ferrirhodanid 323.

Dreiundzwanzigste Vorlesung 324—339.

Kobalt 324. Kobaltooxyd 325. Kobaltioxyd 325. Kobaltochlorid 325. Kobaltsulfat 326. Kobaltsilikate 326. Nickel 326. Nickelooxyd 327. Nickelohydroxyd 327. Nickelsulfid 328. Nickelsulfat 328. Galvanostegie und Galvanoplastik 328. Nickelioxyd 329. Nickelkohlenoxyd 329. Mangan 330. Manganooxyd 330. Manganhydroxydul 331. Manganchlorür 331. Manganosulfid 331. Manganosulfat 331. Manganioxyd 331. Manganchlorid 332. Manganisulfat 332. Manganperoxyd 332. Mangansäure 333. Permangansäure 333. Oxydimetrie 334. Chrom 335. Chromohydroxyd 336. Chromochlorid 336. Chromioxyd 336. Chromihydroxyd 336. Chromichlorid 337. Chromisulfat 337. Chromtrioxyd 337. Chromsäure 338.

Vierundzwanzigste Vorlesung 340—351.

Molybdän 340. Molybdänsäureanhydrid 340. Uran 341. Urantrioxyd 342. Uranylnitrat 342. Uranstrahlen 343. Radium 343. Helium 344. Blei 344. Spannungsreihe der Metalle 345. Bleihydroxyd 348. Bleioxyd 348. Bleiperoxyd 349. Bleichlorid 349. Bleisulfid 349. Bleisulfat 350. Bleinitrat 350. Bleicarbonat 350. Bleichromat 351. Bleisilikat 351.

Fünfundzwanzigste Vorlesung 352—366.

Kupfer 352. Cuprioxyd 354. Cuprichlorid 355. Cuprisulfid 355. Cuprisulfat 355. Cupricarbonat 357. Ferrocyankupfer 357. Cuprooxyd 357. Cuprochlorid 358. Cuprosulfid 358. Cuprocyanid 358. Quecksilber 359. Mercurooxyd 361. Mercurochlorid 361. Mercurojodid 362. Mercurosulfat 362. Mercuronitrat 362. Mercurioxyd 362. Mercurichlorid 363. Mercurijodid 365. Mercurisulfid 366. Mercurisulfat 366. Mercuricyanid 366.

Sechsundzwanzigste Vorlesung 367—381.

Silber 367. Silberoxyd 369. Silberchlorid 370. Silberbromid, Photographie 372. Silberjodid 378. Silbersulfid 378. Silbernitrat 378. Silberchromat 379. Kaliumsilbercyanid 380. Silberrhodanid 381.

Siebenundzwanzigste Vorlesung 382—392.

Arsen 382. Arsenwasserstoff 383. Arsentrioxyd 387. Arsenige Säure 388. Arsentrichlorid 388. Arsentrisulfid 388. Orthoarsensäure 389. Arsenpentoxyd 389. Arsenpentasulfid 391. Wismut 391. Wismutoxyd 392. Wismutnitrat 392.

Achtundzwanzigste Vorlesung 393—414.

Antimon 393. Antimonwasserstoff 394. Antimonoxyd 396. Antimontrichlorid 396. Antimontrisulfid 398. Antimonpentachlorid 399. Antimonsäuren 399. Antimonpentasulfid 399. Zinn 400. Stannohydroxyd 403. Stannite 403. Stannochlorid 403. Stannosulfid 404. Stannihydroxyd 404. Stannate 405. Metazinnsäure 405. Stannioxyd 405. Stannichlorid 405. Stannisulfid 406. Gold 406. Aurichlorid 408. Kaliumauricyanid 409. Platin 409. Platinochlorid 410. Platinocyankalium 411. Platinichlorwasserstoffsäure 411. Palladium 412. Palladichlorwasserstoffsäure 412. Osmium 412. Osmiumtetroxyd 412. Systematisierung der Elemente 413.

Namenregister 415.

Sachregister 418.

Berichtigungen und Zusätze.

S. 17 und 26. In der Tabelle steht: Barium; lies: Baryum.

S. 79, Zeile 7 v. u. ist einzuschalten: Es wurde 1766 von Cavendish zuerst charakterisiert.

S. 112, Zeile 11 v. u. ist: „Verbindung *HBrO*, der“ zu streichen.

S. 113, Zeile 17 v. o. steht: 1812 . . . . 1814; lies: 1811 . . . . 1813.

S. 135, Zeile 2 v. u. steht: Woulffschen; lies: Woulfeschen.

S. 271, Zeile 13 v. o. Hinter „Gewässern“ ist einzuschalten: Das Nitrit wird auch zur Stickstoffgewinnung im Laboratorium benutzt (S. 150).

S. 306. Zeile 19 v. o. steht: Strohmeyer; lies: Stromeyer.

Erste Vorlesung.

Meine Herren! In diesen Vorlesungen wollen wir uns mit dem Studium der Chemie befassen.

Während man dieser Wissenschaft früher häufig den Namen „Scheidekunst“ beilegte, benutzt man heute lieber das Fremdwort „Chemie“, da, wie sich bei unseren späteren Ausführungen von selbst zeigen wird, das deutsche Wort den Begriff, um welchen es sich handelt, zu eng fasst.

Über die eigentliche Bedeutung des Wortes „Chemie“ ist man noch nicht ganz im klaren, obwohl heute wohl ziemlich allgemein angenommen wird, dass das Wort *χημεία* ägyptische Wissenschaft (chemî oder cham = Ägypten) bedeutet.

Mit welchen Problemen sich die Chemie befasst, kann sich natürlicherweise erst aus unseren späteren Darlegungen ergeben; hier seien vorderhand einige Erscheinungen aufgezählt, deren genaue Erforschung in das Gebiet dieses Wissenszweiges fällt.

Aus dem täglichen Leben ist Ihnen allen die Erscheinung bekannt, dass eiserne Gitter sich mit der Zeit mit einer dünnen, rotbraunen Schicht überziehen, welche sich nach und nach ablöst. Die dadurch wieder frei gewordene Oberfläche des Eisens bedeckt sich alsdann aufs neue mit einer solchen Schicht, und dieser Vorgang spielt sich so lange ab, bis das Metall sich gänzlich in den genannten rotbraunen Stoff verwandelt hat. Es ist nun u. a. Sache der Chemie, die Fragen zu lösen: was ist aus dem Eisen bei diesem Vorgang geworden? Welcher Stoff hat sich dabei gebildet? Wie verhält er sich zu anderen Stoffen? Wieviel von dem neugebildeten Stoffe kann man aus einer gegebenen Menge des Metalls erhalten?

Oder ein anderes Beispiel: wenn wir in unseren Feuerungsanlagen zur Erzielung höherer Temperatur Steinkohlen verbrennen, was wird dann aus diesen? Welche Vorgänge spielen sich bei ihrer Verbrennung ab, das heisst, was wird dabei aus den Kohlen, und woher rührt die Wärme, welche dabei erzeugt wird? usw.

Ein drittes Beispiel: zur Erhaltung unseres Körpers nehmen wir

täglich „Nahrung“ zu uns. Was sind diese Stoffe, was wird aus ihnen, nachdem sie dem Körper zugeführt worden sind? usw.

Der bei unserem Studium zu befolgende Gang wird nun der sein, dass wir einen Ihnen allen bekannten Stoff eingehend studieren und dabei die Gesetze ins Auge fassen, welche die bei diesem Stoffe auftretenden chemischen Erscheinungen beherrschen. In dieser Weise vorgehend, wird es möglich sein, uns später beim Studium neuer Erscheinungen dieser Gesetze zu bedienen. Als diesen allgemein bekannten Stoff wählen wir:

Das Wasser,

welches in seinen drei Aggregatzuständen, Wasser, Dampf und Eis, in der Natur eine besonders wichtige Rolle spielt. Ein Teil der Erdoberfläche ist mit flüssigem Wasser bedeckt; in der Atmosphäre ist Wasserdampf in grosser Menge vorhanden, während auf hohen Bergen (Gletscher), sowie in den Polarregionen, dem Eise eine grosse Bedeutung zukommt.

Überlegt man sich ferner, dass das Wasser an fast allen Orten unserer festen Erdoberfläche vorkommt, dass es in der Pflanzen- und Tierwelt (der menschliche Körper besteht zu etwa zwei Dritteln aus Wasser), im Haushalte, in der Technik, eine wichtige Rolle spielt, so liegt es wohl auf der Hand, dass wir uns sehr eingehend mit dem Studium dieses Stoffes zu beschäftigen haben. Um die Eigenschaften des Wassers näher kennen zu lernen, müssen wir uns in erster Linie reines Wasser zu verschaffen suchen. Das in der Natur vorkommende Wasser ist nicht rein, sondern enthält stets mehr oder weniger fremde Stoffe aufgelöst. Um den Begriff des Lösens klar zu machen, müssen wir hier etwas weiter ausholen.

Es ist Ihnen allen bekannt, dass, wenn man in ein Glas, auf dessen Boden sich Zucker befindet, unter Umrühren Wasser giesst, der Zucker nach einiger Zeit „verschwunden“ ist, d. h. es liegt dann kein fester Zucker mehr am Boden. Er ist in die Flüssigkeit übergetreten und bildet mit derselben ein homogenes Gemisch; dieser Ausdruck besagt, dass gleiche Raumteile des entstandenen Gemisches, der Lösung, eine gleichgrosse Gewichtsmenge Zucker enthalten. Nun besitzen alle Stoffe, wenn auch in sehr verschiedenem Grade, die Fähigkeit, sich in Wasser (oder einer anderen Flüssigkeit) aufzulösen, wenn sie damit in Berührung kommen; dadurch wird es einleuchtend, dass das in der Natur vorkommende Wasser nicht rein sein kann, sondern stets, wenn auch oft nur in geringen Mengen, aufgelöste Stoffe enthält.

Handelt es sich darum, reines Wasser zu erhalten, so entzieht man dem aus der Natur stammenden Wasser (etwa Brunnen- oder Quellwasser) in erster Linie die gröberen, darin sichtbaren Verunreinigungen durch Filtrieren.

Fig. 1.

Fig. 1 zeigt uns, wie diese Operation im Laboratorium vielfach ausgeführt wird.

Ein Glastrichter wird in einem Gestell aufgehängt und mit einem in geeigneter Weise gefaltenen Stück ungeleimten Papiers (sog. Filter) beschickt. Giesst man das zu filtrierende Wasser darauf, so werden die in demselben schwebenden Teilchen von dem Papier zurückgehalten werden, da sie nicht durch die Poren des Filters hindurchtreten können. Die in dieser Weise gereinigte Flüssigkeit kann in einem untergestellten Glase gesammelt werden.

Fig. 2.

Zur Filtration von Flüssigkeiten, welche feste Stoffe in äusserst fein verteiltem Zustande enthalten, und für welche die Filtration durch Papier zu einer ungenügenden Trennung führt, benutzt man Tonfilter. In Fig. 2 ist links eine sog. Pasteur-Chamberlandsche Filterkerze, rechts ein Pukallsches Filter abgebildet. Das Filter, welches aus unglasiertem Ton besteht, wird in die zu reinigende Flüssigkeit gebracht und mit einer Luftpumpe verbunden. Beim Evakuieren wird die Flüssigkeit durch die äusserst feinen Poren der Tonmasse getrieben,

während der feste Stoff sich auf der Aussenseite des Filters sammelt. Schaltet man zwischen der Luftpumpe und dem Filter eine Flasche ein, so lässt sich das filtrierte Wasser darin sammeln.

Das filtrierte Wasser braucht noch keineswegs reines Wasser zu sein; da etwa gelöst vorhandene Stoffe durchs Filter mit durchgehen, so ergibt sich hieraus die Notwendigkeit, das erhaltene Wasser einem Verfahren zu unterziehen, durch welches man diese mit durchgegangenen Stoffe davon zu trennen imstande ist: wir destillieren das erhaltene

Fig. 3.

Produkt, d. h. wir führen das Wasser in geeigneten Apparaten in den Dampfzustand über und kondensieren den Dampf in eine „Vorlage". Fig. 3 zeigt uns den Apparat, welcher zu diesem Zwecke im Laboratorium häufig benutzt wird. Die sich in dem Kochkolben beim Anwärmen entwickelnden Dämpfe werden mittels eines Weigelschen Kühlers (fälschlich nennt man ihn stets Liebigschen Kühler!) kondensiert, wobei die entstandene Flüssigkeit in die Vorlage abläuft. Der Kühler besteht aus einem dünnen Glasrohr, das von einer weiteren Röhre umgeben ist, durch die kaltes Leitungswasser strömt. Der Anschluss an die Leitung soll derart stattfinden, dass das zugeführte

Wasser am unteren Ende des Kühlers einströmt. Das am oberen Ende bereits etwas wärmer gewordene Wasser hat dann die dort noch heissen Dämpfe abzukühlen, wozu es auch imstande ist, während die bereits etwas vorgekühlten Dämpfe am unteren Ende auch die stärkere Kühlung erfahren. Sind die in dem Wasser gelösten Stoffe bei der Siedetemperatur desselben (praktisch) nicht flüchtig, so bleiben sie bei der Destillation in dem Siedegefäss zurück. Destilliert man z. B. die rote Flüssigkeit, welche entsteht, wenn man Himbeersaft und Wasser mischt, so ist die in der Vorlage kondensierte Flüssigkeit farblos: die Stoffe, welche die rote Farbe des Himbeersaftes bedingen, sind eben nicht flüchtig, und man findet sie also in dem Apparat wieder, in welchem die Überführung in Dampf stattfand. Sind in dem Wasser Gase gelöst (wie z. B. in Sodawasser), so entweichen dieselben beim Sieden, da sie flüchtiger sind als der Wasserdampf; giesst man den ersten Teil der sich in der Vorlage sammelnden Flüssigkeit (des Destillats) weg und fährt dann mit der Destillation weiter fort, so erhält man reines (sog. destilliertes) Wasser.

Handelt es sich um die Herstellung grosser Mengen solchen Wassers, oder will man die Schwierigkeiten umgehen, welche aus der Löslichkeit des Glases der Vorlage in destilliertem Wasser entstehen, so benutzt man Apparate aus Metall (vorzugsweise Zinn oder Platin, vgl. dort später).

Es wurde soeben die Tatsache erwähnt, dass das Wasser alle Stoffe, seien dieselben bei gewöhnlicher Temperatur fest, flüssig oder gasförmig, mit welchen es in Berührung kommt, in höherem oder geringerem Masse löst. Wir wollen deshalb an dieser Stelle etwas näher auf diese Erscheinung des Lösens eingehen.

Bringt man bei konstanter Temperatur einen festen Stoff in eine Flüssigkeit, so wird während einer gewissen Zeit eine stets zunehmende Menge desselben in Lösung gehen. Endlich aber wird die Flüssigkeit keine neuen Mengen mehr aufnehmen: die Flüssigkeit ist bei der herrschenden Temperatur mit dem festen Stoffe gesättigt, es ist eine gesättigte Lösung entstanden. Die Sättigung wird am schnellsten erreicht werden, wenn man eine relativ grosse Menge des festen Stoffes in fein gepulvertem Zustande, mit einer geringen Quantität der Flüssigkeit in Berührung bringt und dann durch Schütteln dafür sorgt, dass die Berührungsoberflächen, an welchen ja der Lösungsvorgang stattfindet, fortwährend erneuert werden. Jedenfalls soll nach dem Eintreten der Sättigung noch überschüssiger fester Stoff am Boden des Gefässes, in welchem die Sättigung stattgefunden hat, liegen geblieben sein, denn erst, wenn dieses der Fall, ist man sicher, dass eine genügende Menge des

Stoffes vorhanden war, um die gegebene Menge Flüssigkeit bei der herrschenden Temperatur zu sättigen. Unter der Löslichkeit eines Stoffes in einer Flüssigkeit bei der Temperatur t versteht man die Menge dieses Stoffes (in Grammen), welche sich in 100 Gramm der Flüssigkeit bei dieser Temperatur t löst.

Es lässt sich nun ganz allgemein der Satz aussprechen, dass jeder feste Stoff in jeder Flüssigkeit löslich ist, mit anderen Worten, es gibt keine festen Stoffe, welche „unlöslich" sind. Wenn dennoch dieser Ausdruck häufig benutzt wird, so ist er so zu verstehen, dass der Stoff, um welchen es sich handelt, in dem betreffenden Lösungsmittel[1]) sehr wenig löslich, praktisch unlöslich ist.

Bestimmt man nun bei verschiedenen Temperaturen die Mengen eines Stoffes, welche bei diesen Temperaturen in 100 g des Lösungsmittels löslich sind, und trägt die so erhaltenen Daten in eine Tabelle ein, so entsteht eine sog. Löslichkeitstabelle.

Handelt es sich z. B. um die Löslichkeit des Rohrzuckers in Wasser, so nimmt diese Tabelle nach den Versuchen folgende Form an:

Temperatur	Löslichkeit
0°	179·2
20°	203·9
40°	238·1
60°	287·3
80°	362·1
100°	487·2

Diese Tabelle besagt also, dass z. B. bei 20° in 100 g Wasser 203·9 g Zucker löslich sind; oder auch: in 303·9 g der bei dieser Temperatur gesättigten Lösung sind 100 g Wasser und 203·9 g Zucker vorhanden.

Die in der Tabelle mitgeteilten Versuchsdaten lassen sich auch in anderer Weise, und zwar graphisch darstellen. Wir zeichnen zu diesem Zwecke zwei sich rechtwinklig schneidende Koordinatenachsen. Auf der horizontalen Achse (OA in Fig. 4), der Abszisse, tragen wir die Temperaturen auf, bei welchen die Bestimmungen der Löslichkeit ausgeführt wurden, d. h. wir messen von einem beliebig gewählten Punkte aus Längen ab, welche der Anzahl Celsiusgrade proportional sind, auf welche sich die Beobachtungen beziehen. Diesen beliebigen Punkt bezeichnen wir

[1]) Es sei nachdrücklich darauf hingewiesen, dass es ganz unwesentlich ist, welchen Stoff man als „Lösungsmittel", bzw. als „gelösten Stoff" betrachtet. In dem Falle, wo wir z. B. Wasser mit Zucker zusammenbringen, kann man sowohl von einer Lösung des Zuckers in Wasser, wie von einer solchen des Wassers in Zucker sprechen.

mit Null, und hierzu wählen wir den Schnittpunkt der beiden Achsen. Nehmen wir, wie es in Fig. 4 der Fall ist, für 1° eine Länge von $^1/_2$ mm, so liegt der Temperaturpunkt 20° bei 20 × $^1/_2$ mm, = 10 mm von *O* entfernt usw.

In ganz derselben Weise messen wir die gefundenen Löslichkeitswerte auf der Ordinate *OB*; in der Figur entspricht die Länge von 1 mm einer Menge von 10 g gelösten Stoffes in 100 g Wasser. Der bei 20° gefundenen Löslichkeit 203·9 entspricht somit auf der zu dieser Temperatur gehörigen Ordinate eine Länge von $\frac{203{\cdot}9}{10}$ = 20·4 mm.

Werden nun in den betreffenden Temperaturpunkten 0°, 20° usw. die zugehörigen Ordinaten gezogen, so gibt die Länge dieser Linien uns ein Bild von der Löslichkeit des Rohrzuckers bei diesen Temperaturen.

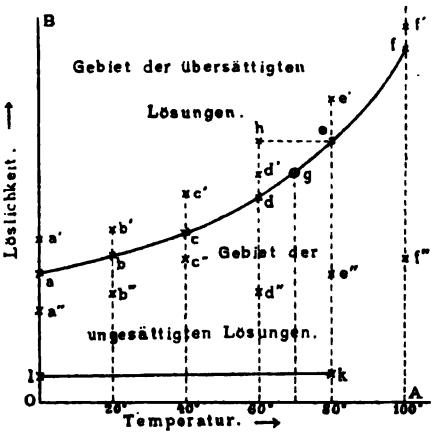


Fig. 4.

Verbinden wir ferner die Endpunkte *abcdef* durch eine kontinuierlich verlaufende Kurve, so entsteht die sog. Löslichkeitskurve des untersuchten Stoffes in dem betreffenden Lösungsmittel.

Mit Hilfe dieser Kurve sind wir nun imstande, die nicht durch den Versuch bestimmte Löslichkeit bei einer beliebigen, zwischenliegenden Temperatur (also in dem beschriebenen Beispiel des Zuckers zwischen 0° und 100°) durch Interpolation zu ermitteln. Wollen wir z. B. die Löslichkeit des Zuckers bei 70° kennen, so ziehen wir in dem Punkte, welcher auf der Abszisse der Temperatur 70° entspricht, eine Ordinate. Der Schnittpunkt (*g*) derselben mit der Löslichkeitskurve gibt uns die gesuchte Löslichkeit (hier 320·0) bei 70°.

Welch grosse Vorteile die graphische Methode der Darstellung von Versuchsreihen in diesen und in ähnlichen Fällen bietet, wird sich ganz besonders bei unseren ferneren Betrachtungen über den Verlauf derartiger Löslichkeitskurven ergeben.

Die Tatsache, dass die Löslichkeitskurve des Zuckers sich bei höheren Temperaturen stets mehr und mehr über die Abszisse (Temperaturachse) erhebt, hat die physikalische Bedeutung, dass die Löslichkeit dieses Stoffes bei Temperaturerhöhung zunimmt.

Dieser Fall kommt nun am häufigsten vor; jedoch gibt es auch Stoffe, deren Löslichkeit bei Temperaturzunahme abnimmt, und endlich solche, deren Löslichkeit sich mit der Temperatur (praktisch) nicht ändert. Dann läuft die Löslichkeitskurve also annähernd der Abszisse parallel. Diesen Fall finden wir z. B. beim Kochsalz (Kurve *lk* in Fig. 4), dessen Löslichkeit bei 0° 35·6, bei 80° 38·0 beträgt.

Die Punkte *a, b, c* usw. auf der Kurve *af* in Fig. 4 geben uns die Zusammensetzung der gesättigten Lösung bei den Temperaturen 0°, 20°, 40° usw. an, das heisst diese Punkte stellen die Anzahl Gramme des Stoffes dar, welche sich bei diesen Temperaturen in 100 g des Lösungsmittels lösen. Die Punkte *a'*, *b'*, *c'* usw. beziehen sich dann auf Lösungen, welche bei den Temperaturen 0°, 20°, 40° usw. eine grössere Menge an gelöstem Stoff enthalten, als sie enthalten würden, wenn sie bei den betreffenden Temperaturen gesättigt wären. Solche Lösungen nennt man übersättigt. Weiter geben die Punkte *a''*, *b''*, *c''* usw. die Zusammensetzung von Lösungen an, welche bei den Temperaturen 0°, 20°, 40° usw. weniger Salz pro 100 g Lösungsmittel enthalten, als sie enthalten würden, wenn sie bei den betreffenden Temperaturen gesättigt wären. Man bezeichnet derartige Lösungen mit dem Namen ungesättigte Lösungen. Soll z. B. eine bei 20° ungesättigte wässerige Lösung von Rohrzucker hergestellt werden, so liegt das zu befolgende Verfahren auf der Hand: man löst einfach in 100 g Wasser weniger als 203·9 g Zucker.

Wie lässt sich nun aber eine übersättigte Lösung herstellen, z. B. eine solche, deren Zusammensetzung dem Punkte *h* entspricht?

Erwärmen wir den zu lösenden Stoff in Wasser bis zu der Temperatur, z. B. 80°, bei welcher gerade die letzte Spur desselben noch in Lösung tritt, so können wir sagen, dass die Lösung gerade bei 80° gesättigt ist, und ihre Zusammensetzung wird dann dem Punkte *e* entsprechen.

Kühlen wir die Lösung jetzt vorsichtig ab, bis die Temperatur auf 60° gefallen ist, so lässt es sich erreichen, dass während der Abkühlung der Stoff sich nicht aus der Lösung abscheidet; wir gehen dann der Linie *eh* entlang. Nach der Abkühlung auf 60° befindet sich dann so viel Salz in der Lösung, als dem Punkte *h* entspricht, das ist also eine grössere Menge als die, welche bei 60° in der Lösung vorhanden sein würde, falls sie bei dieser Temperatur gesättigt wäre, denn die Zusammensetzung der bei 60° gesättigten Lösung entspricht ja dem Punkte *d*.

Die Lösung ist somit jetzt bei 60° übersättigt.

Denselben Zustand hätten wir nun aber auch erreichen können,

indem wir der Lösung, welche bei 60° gesättigt war, und deren Zusammensetzung also dem Punkte *d* entsprach, bei dieser Temperatur durch Verdampfung Wasser entzogen hätten. Geschieht dieses mit Vorsicht, und vermeidet man die Abscheidung des gelösten Stoffes, so steigt der Gehalt der Lösung, und wir kommen die Linie *dd'h* entlang in den Punkt *h*.

Bisher haben wir uns nur mit der Löslichkeit fester Stoffe beschäftigt. Aber auch Gase und Flüssigkeiten lösen sich in Flüssigkeiten; das Verhalten der Gase wird von einem einfachen Gesetze beherrscht, welches wir später kennen lernen werden.

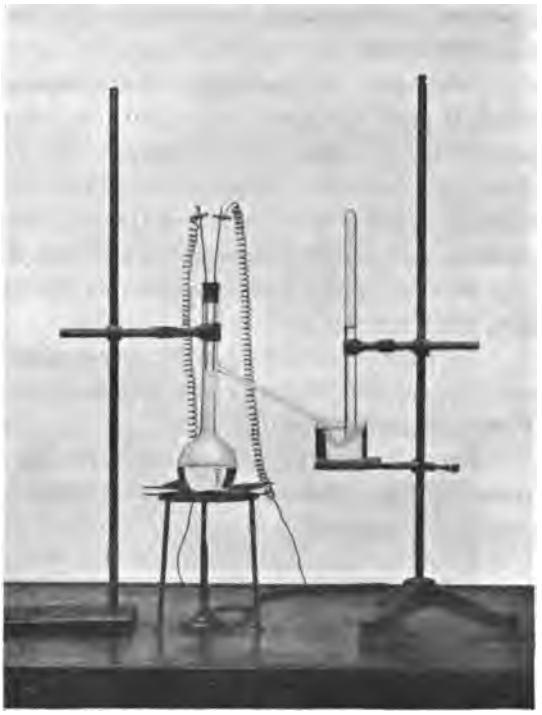


Fig. 5.

In dem auf S.4, Fig. 3, beschriebenen Versuch, wo wir das Wasser durch Destillation von den darin gelöst vorhandenen Stoffen trennten, war die Umwandlung, welche es erlitt, eine wenig tief eingreifende: zeitweilig wurde es durch Erhitzen in einen anderen Aggregatzustand (Dampf) übergeführt und darauf wieder durch Abkühlung in den flüssigen Zustand zurückverwandelt. Ganz anders gestaltet sich die Sache, wenn wir in den Destillationskolben, in den Weg des ausströmenden Dampfes, einen Platindraht bringen (Fig. 5), welcher zum Glühen erhitzt werden kann (z. B. mittels eines elektrischen Stromes). Bringen wir das Ableitungsrohr des Kolbens, gleich nachdem das Wasser einige Zeit gesiedet, und nachdem hierdurch der Wasserdampf die in dem Kolben befindliche Luft verdrängt hat, unter Wasser, welches sich in der rechtsstehenden Schale befindet, und stülpen wir ein mit Wasser gefülltes Glasrohr darüber, so kondensiert sich der Wasserdampf in demselben ohne weiteres. Wird jetzt durch Schliessen des elektrischen Stromes

der Platindraht zum Glühen gebracht, so entweichen aus dem Ableitungsrohre Gasblasen, welche sich in der Röhre ansammeln. Wir ersehen hieraus schon gleich, dass die Umwandlung, welche das Wasser (bzw. der Dampf) erlitten hat, ganz anderer Art ist, das heisst eine viel tiefer gehende als vorhin, als wir es der Destillation unterwarfen. Der ursprünglich flüssige Stoff (das Wasser), welcher als Dampf mit dem glühenden Platindraht in Berührung kommt, verschwindet, wenn wir den Vorgang lange genug fortsetzen, und an seiner Stelle erhalten wir eine Gasmasse, welche auch bei gewöhnlicher Temperatur in diesem Zustande bestehen bleibt.

Schliessen wir das Rohr, in welchem das Gas aufgefangen wurde, unter Wasser mit dem Finger ab und heben es aus der Flüssigkeit, so tritt, wenn wir nach dem Entfernen des Fingers eine Flamme an die Mündung des Rohrs bringen, eine Erscheinung ein, welche sich durch heftigen Knall kund gibt. Auf Grund dieser Tatsache wird dem Gase, welches sich in dem Rohr angesammelt hat, der Name Knallgas beigelegt.

Weshalb unter den geschilderten Verhältnissen eine Explosion eintritt, könnnen wir erst später erklären.

Es fragt sich nun, was ist dieses Knallgas, in welcher Beziehung steht es zu dem Wasser, aus welchem es sich in dem beschriebenen Vorgang gebildet hat?

Zur Beantwortung dieser Frage stellen wir uns das Knallgas erst in etwas grösserer Menge her und benutzen dazu den in Fig. 6 links abgebildeten Apparat.

In einer Glasschale befindet sich Wasser, dem aus später zu erörternden Gründen etwas Natriumhydroxyd zugesetzt worden ist, ein Stoff, den wir bald kennen lernen werden. In dem Wasser befinden sich zwei Nickelplatten, welche mit einer Drahtleitung in Verbindung stehen, durch welche ein elektrischer Strom geleitet werden kann. Über diese beiden Platten, welche man Elektroden nennt, stülpen wir eine Glasröhre, welche mit derselben Flüssigkeit gefüllt ist, wie die Schale.

Lassen wir nun einen elektrischen Strom durchgehen, so entwickeln sich an den beiden Elektroden Gasbläschen, welche sich in der Glasröhre sammeln. Untersuchen wir das entstandene Gas in der oben beschriebenen Weise, so finden wir, dass es Knallgas ist.

Auf Grund dieses Versuches ziehen wir den Schluss, dass bei der Elektrolyse (so nennt man, wie Ihnen aus der Physik bekannt sein dürfte, die Wirkung des elektrischen Stromes auf das Wasser) des Wassers Knallgas entsteht.

Mittels eines Kunstgriffs ist es nun möglich, uns eine nähere Vorstellung über die Natur des Knallgases zu machen.

Wird nämlich der zur Elektrolyse des Wassers benutzte Apparat so eingerichtet, dass die beiden Nickelplatten nicht in demselben Rohre, sondern in zwei verschiedenen Röhren untergebracht sind (Fig. 6 rechts), so entwickeln sich beim Stromschluss Gasblasen, welche jetzt gesondert, also ohne vorhergehende Vermischung gesammelt und untersucht werden können.

Das Gas, welches sich an der einen Nickelplatte (links in dem rechtsstehenden Apparat der Fig. 6) entwickelt hat, ist farb- und geruchlos und besitzt die Eigenschaft, einen glimmenden Holzspan zur

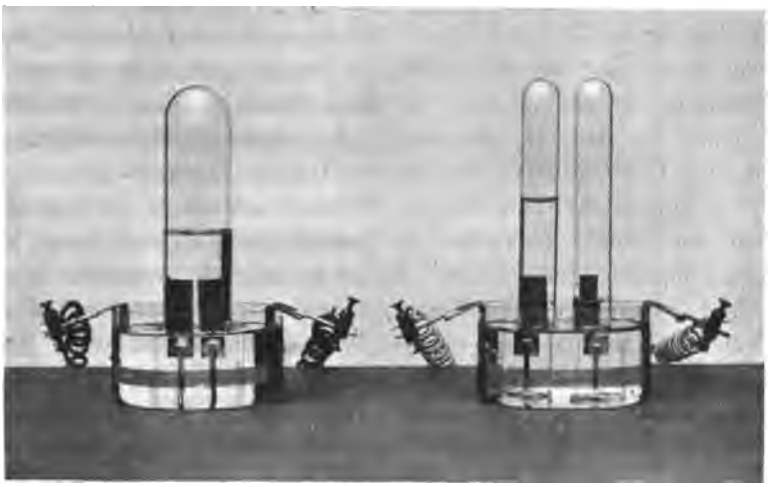


Fig. 6.

Entflammung zu bringen, ohne selbst brennbar zu sein. Dieses Gas, dessen weitere Eigenschaften wir später ausführlich besprechen werden, wird Sauerstoffgas oder schlechthin Sauerstoff genannt.

Das an der anderen Nickelplatte entstandene Gas ist gleichfalls farb- und geruchlos; es lässt sich an der Luft entzünden und brennt mit blassblauer Flamme. Ein glühender Holzspan wird darin aber nicht zur Entflammung gebracht, sondern verlischt. Dieses Gas heisst Wasserstoffgas oder schlechthin Wasserstoff.

Nebenbei sei hier bemerkt, dass sich in derselben Zeit zweimal soviel Raumteile Wasserstoff wie Sauerstoff entwickeln.

Es sei hier noch besonders betont, dass, wie speziell dazu angestellte Versuche gezeigt haben, sowohl in dem auf S. 9 beschriebenen Versuch, wie bei dem zuletzt erörterten, aus dem Wasser nur Knallgas und ausser diesem

kein anderer Stoff entsteht. Wir können also schliessen: durch die Wirkung eines glühenden Platindrahts auf Wasser(dampf) oder durch die Wirkung des elektrischen Stromes bilden sich aus dem Wasser zwei Gase: Sauerstoff und Wasserstoff.

Einen derartigen Vorgang, bei welchem ein Stoff (oder mehrere Stoffe) in einen anderen (oder in mehrere) übergeht, nennt man eine Umsetzung oder Reaktion.

Es erhebt sich nun von selbst die Frage: Ist es möglich, durch Zusammenbringen von Wasserstoff und Sauerstoff das Wasser wieder zurück zu gewinnen? Diese Frage ist nun tatsächlich bejahend zu beantworten. Bringen wir Wasserstoff und Sauerstoff zusammen und überlassen das Gasgemisch bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst, so bildet sich daraus Wasser. Diese Reaktion geht aber überaus langsam vor sich, das heisst, die Menge Wasser, welche sich unter diesen Verhältnissen in der Zeiteinheit (z. B. einer Stunde) bildet, ist verschwindend klein, so dass es erst nach jahrelangem Warten möglich sein würde, das Vorhandensein von Spuren Wassers nachzuweisen.

Nun gibt es aber verschiedene Mittel, um derartige im allgemeinen langsam verlaufende Reaktionen zu beschleunigen. Eines dieser Mittel ist, die Temperatur zu erhöhen. So ist es möglich, wenn man Wasserstoff und Sauerstoff zusammenbringt und die Temperatur auf etwa 300° steigert, bereits nach einigen Wochen die Bildung von Wasser nachzuweisen. Erhöhen wir die Temperatur noch mehr, so bildet sich bereits in sehr kurzer Zeit eine deutlich sichtbare Menge Wasser. Es handelt sich hier um eine ganz allgemein geltende Regel: chemische Umsetzungen verlaufen um so schneller, je höher die Temperatur ist, bei welcher sie sich vollziehen. Für 10° Temperaturerhöhung wird die Geschwindigkeit ungefähr zwei- bis dreimal so gross. Aber nicht allein eine Temperaturerhöhung ist imstande, die Geschwindigkeit einer Reaktion zu beeinflussen, wie sich aus folgendem Versuch ergibt:

Ein Glasrohr (Fig. 7) wird mit Quecksilber gefüllt. Man verschliesst die Öffnung mit dem Finger und stellt das Rohr in eine flache Glasschale, welche ebenfalls mit Quecksilber gefüllt ist. Nun lässt man Knallgas in dem Rohr aufsteigen, bis es bis etwa zur Hälfte damit gefüllt ist.

Lässt man nun ein kleines Stück sog. platinierten Bimssteins (d. i. Bimsstein, welcher mittels eines Kunstgriffs mit sehr fein verteiltem metallischen Platin bedeckt worden ist) in dem Rohr aufsteigen, so tritt sofort eine Reaktion ein: das Quecksilber steigt in dem Rohr empor, während sich auf der Wand desselben flüssiges Wasser in Tröpfchen

bildet; das Knallgas verschwindet gänzlich, und Wasser entsteht an seiner Stelle. Berühren wir das Rohr mit der Hand, so fühlen wir, dass es sich während der Reaktion erwärmt. Auf diese Wärmeentwicklung werden wir später noch zurückkommen (vgl. S. 57).

Wir sehen also, dass die Umsetzungsgeschwindigkeit des Knallgases zu Wasser in hohem Masse durch die Gegenwart des fein verteilten Platins beschleunigt wird. War das Gewicht des benutzten Platins vor dem Versuch festgestellt worden, und wird es nun nach Ablauf der Reaktion wieder ermittelt, so stellt sich heraus, dass es unverändert geblieben ist. Ausserdem aber ist es wichtig, darauf hinzuweisen, dass die benutzte Menge Platin verschwindend klein sein kann im Vergleich zu der Menge der von demselben umgewandelten Stoffe (hier Wasserstoff und Sauerstoff). Wir können dieses auch so ausdrücken: es genügt eine äusserst geringe Menge Platin, um unbegrenzt grosse Mengen Stoff umzuwandeln. Diese Erscheinung, die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit der Wasserbildung durch die blosse Gegenwart des Platins (wie wir später sehen werden, haben auch andere Stoffe die Eigenschaft, allein durch ihre Gegenwart zu wirken), ist ein Beispiel aus der grossen Gruppe der sog. katalytischen oder Kontaktwirkungen. Man sagt: das Platin wirkt hier als Katalysator oder Kontaktsubstanz; die Betätigung des Platins bei derartigen Vorgängen nennt man Katalyse und definiert dieselbe als die Beschleunigung (bzw. Verlangsamung) eines langsam (schnell) verlaufenden chemischen Vorgangs durch die Gegenwart eines fremden Stoffes, des Katalysators.

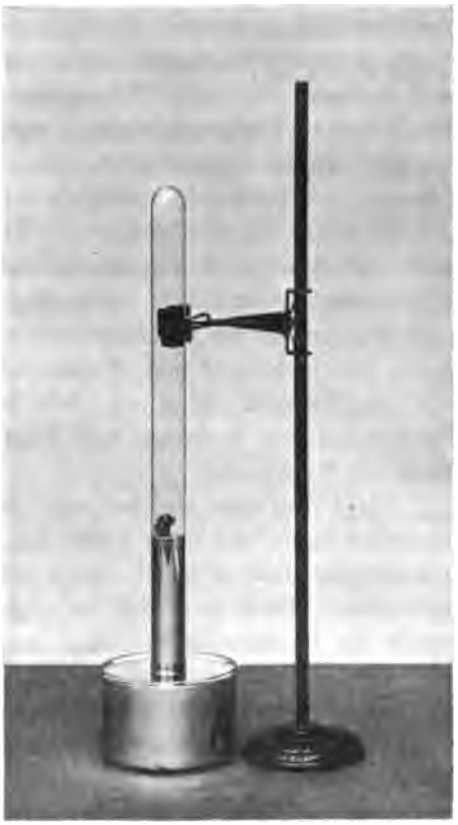


Fig. 7.

Die in Klammern stehenden Worte sollen darauf hinweisen, dass

auch Fälle bekannt sind, wo die Gegenwart eines solchen Katalysators eine Reaktion verlangsamt. Wird die Reaktion beschleunigt, so spricht man von positiver, andernfalls von negativer Katalyse.

Es sei hier ganz nachdrücklich betont, dass der Katalysator nicht imstande ist, einen Vorgang zu veranlassen, welcher ohne seine Gegenwart nicht stattfinden würde, sondern dass der Katalysator nur die Geschwindigkeit einer Reaktion ändern (beschleunigen oder verlangsamen) kann, welche auch ohne Zusatz desselben, dann aber mit geringerer (bzw. grösserer) Geschwindigkeit, vor sich geht. Wir wissen ja, dass sich Knallgas auch ohne Platinzusatz zu Wasser umsetzt, dass die Reaktion dann aber überaus langsam stattfindet (S. 12).

Sie werden später sehen, dass diese Art von Wirkungen in der Chemie (und in der Physiologie) eine sehr wichtige Rolle spielt.

Zusammenfassend können wir feststellen, dass Wasser sich in Sauerstoff und Wasserstoff zerlegen lässt, und dass umgekehrt Wasser sich aus diesen beiden Gasen bilden kann. Man nennt deshalb Sauerstoff und Wasserstoff die Bestandteile des Wassers, dieses eine Verbindung von Sauerstoff und Wasserstoff.

Der Versuch auf S. 11 lehrte uns, dass Knallgas durch einfaches Vermischen von Sauerstoff und Wasserstoff entsteht: Knallgas ist demnach ein Gemisch.

Fragt man nun, welches der Unterschied zwischen einem Gemisch mehrerer Stoffe und einer Verbindung derselben ist, so ist zunächst hervorzuheben, dass es nicht immer leicht ist, diesen Unterschied scharf anzugeben. Doch lässt sich im allgemeinen sagen, dass in einem Gemisch die Bestandteile desselben nebeneinander vorhanden sind, jeder mit den Eigenschaften behaftet, die er vor der Vermischung besass. Die Eigenschaften eines Gemenges sind demnach gleich der Summe der Eigenschaften der Bestandteile. Die Bestandteile beeinflussen sich gegenseitig so wenig, dass sie auf andere Stoffe in derselben Weise wirken, als wenn sie für sich allein vorhanden wären.

Hieraus ergibt sich, dass die Trennung der Bestandteile eines Gemisches im allgemeinen leicht sein wird. Wählen wir als Beispiel ein Gemisch von Silber und Schwefel, so lassen sich z. B. unter dem Mikroskop die Bestandteile desselben leicht erkennen. Silberpulver für sich ist glänzend, und diese Eigenschaft bleibt (wie alle anderen) auch in dem Gemisch bewahrt. Man wird demnach die Silberteilchen leicht von den nicht glänzenden Schwefelteilchen unterscheiden können. Bringt man das Gemisch in Wasser, so werden die Silberteilchen infolge ihrer grossen Dichte schnell sinken, während der Schwefel, dessen Dichte viel

geringer ist, sich nur nach und nach zu Boden setzen wird. Eine Trennung der Teilchen, die Zerlegung des Gemisches, ist hier also ein leichtes.

In einer Verbindung aber werden die Bestandteile im allgemeinen so sehr voneinander beeinflusst, dass die Eigenschaften der Verbindung nicht mehr gleich der Summe der Eigenschaften der Bestandteile sind. Nur eine Eigenschaft bildet hiervon eine Ausnahme, nämlich das Gewicht, wie wir sogleich sehen werden.

Das Verhalten einer Verbindung bestimmter Stoffe gegen andere Stoffe ist demnach keineswegs dasselbe wie das des Gemisches derselben Stoffe. So lässt die Verbindung des Silbers mit Schwefel (die braunschwarze Schicht, welche unsere silbernen Tafelgeräte nach längerem Liegen bedeckt, besteht aus dieser Verbindung) nicht erkennen, dass das glänzende Metall einen seiner Bestandteile bildet. Die ursprünglichen Eigenschaften des Silbers und des Schwefels sind darin verloren gegangen, ihre Trennung lässt sich nicht mehr mit den einfachen Hilfsmitteln ausführen, welche bei der Zerlegung ihres Gemisches Anwendung finden konnten.

Zweite Vorlesung.

Wir wollen uns jetzt der Frage zuwenden: welche quantitativen Beziehungen herrschen bei der beschriebenen Umsetzung des Knallgases zu Wasser? Zur Beantwortung derselben füllen wir das in Fig. 7 dargestellte Gasmessrohr teilweise mit Knallgas und setzen es, samt der mit Quecksilber gefüllten Schale, auf eine Wage (Fig. 8). Nachdem ein Stück platinierten Bimssteins, welches an einem Platindraht befestigt ist, in das in dem Rohre befindliche Quecksilber untergetaucht worden ist, stellen wir durch Auflegen der nötigen Gewichte das Gleichgewicht her. Sodann lassen wir das Bimssteinstück in dem Rohre aufsteigen, so dass es mit dem Knallgas in Berührung kommt: die Umwandlung zu Wasser tritt alsbald ein. Nachdem der Apparat sich wieder auf seine Anfangstemperatur abgekühlt hat (das Rohr erwärmt sich ja während der Reaktion, S. 13), bestimmen wir aufs neue sein Gewicht. Es ergibt sich, dass das Gewicht ganz unverändert geblieben ist. Bei der Umwandlung einer gewissen Gewichtsmenge Knallgas zu Wasser ändert sich demnach das Gewicht nicht.

Fig. 8.

Man hat nun ganz allgemein gefunden, dass, wenn eine chemische Reaktion stattfindet, das Gesamtgewicht der vor und nach der Reaktion vorhandenen Stoffe dasselbe bleibt. Diesen Satz drückt man häufig in

dieser Form aus: bei chemischen Reaktionen wird kein Gewicht verloren oder gewonnen. Man nennt ihn auch das Gesetz von der Erhaltung des Gewichts. Es wurde 1789 von Lavoisier zuerst ausgesprochen[1]).

Da wir das Wasser in seine Bestandteile (Sauerstoff und Wasserstoff) zerlegen können, so entsteht von selbst die Frage, ob es nicht möglich ist, jeden dieser Bestandteile weiter in andere zu zerlegen. Die Erfahrung hat nun gezeigt, dass dieses nicht gelingt, und wir nennen den Wasserstoff und den Sauerstoff deshalb Elemente.

Unter Elementen versteht man nämlich solche Stoffe, deren Zerlegung mit den im heutigen Stadium der Wissenschaft zu Gebote stehenden Mitteln nicht möglich ist.

Man kennt jetzt etwa achtzig solcher Stoffe. So werden z. B. die Ihnen aus dem täglichen Leben bereits bekannten Stoffe: Schwefel, Silber, Gold, Eisen, Zink, Kupfer den Elementen zugerechnet, weil es bisher noch nicht gelungen ist, sie in andere Stoffe zu zerlegen.

Wir werden uns fernerhin nur mit den wichtigsten Elementen beschäftigen, doch geben wir hier eine Tabelle, in welcher die Namen sämtlicher (78) bis jetzt bekannten Elemente in alphabetischer Reihenfolge zusammengestellt sind. Die Namen der ferner zu besprechenden Elemente sind in der Tabelle gesperrt gedruckt.

Namen der Elemente.

Aluminium	Gold	Niobium	Tantal
Antimon	Helium	Osmium	Tellur
Argon	Indium	Palladium	Terbium
Arsen	Iridium	Phosphor	Thallium
Barium	Jod	Platin	Thorium
Beryllium	Kadmium	Praseodym	Thulium
Blei	Kalium	Quecksilber	Titan
Bor	Kobalt	Radium	Uran
Brom	Kohlenstoff	Rhodium	Vanadin
Cäsium	Krypton	Rubidium	Wasserstoff
Calcium	Kupfer	Ruthenium	Wismut
Cerium	Lanthan	Samarium	Wolfram
Chlor	Lithium	Sauerstoff	Xenon
Chrom	Magnesium	Scandium	Ytterbium
Eisen	Mangan	Schwefel	Yttrium
Erbium	Molybdän	Selen	Zink
Fluor	Natrium	Silber	Zinn
Gadolinium	Neodym	Silicium	Zirkonium.
Gallium	Neon	Stickstoff	
Germanium	Nickel	Strontium	

[1]) Neuerdings hat man gefunden, dass der russische Dichter-Chemiker Lomonossow die Gültigkeit dieses Gesetzes bereits im Jahre 1760 erkannt hatte.

In dem auf S. 11 Fig. 6 beschriebenen Versuch, wo wir das Wasser durch den elektrischen Strom in seine Bestandteile Sauerstoff und Wasserstoff zerlegten, sahen wir, dass bei diesem Vorgang sich neben einem Raumteil Sauerstoff zwei Raumteile Wasserstoff bildeten.

Wollen wir das Gewichtsverhältnis zwischen diesen Volumina Sauerstoff und Wasserstoff kennen lernen, so müssen wir zuerst das Gewicht gleicher Raumteile eines jeden dieser Gase ermitteln. Nun ist uns aber aus der Physik das Boyle-Gay-Lussacsche Gesetz bekannt, auf Grund dessen die Gewichte gleicher Gasvolumina nur dann unter sich vergleichbar sind, wenn wir dieselben unter den nämlichen Temperatur- und Druckverhältnissen bestimmen. Somit müssen wir in unserem Falle zunächst bei derselben Temperatur und demselben Druck das Gewicht eines beliebigen Volumens Sauerstoff, bzw. Wasserstoff, durch den Versuch bestimmen und dann daraus das Gewicht eines Raumteils eines jeden der betreffenden Gase berechnen.

Führt man den Versuch aus, so findet man, bei 0° und 760 mm Quecksilberdruck das Gewicht von:

1 Liter Sauerstoff = 1·429 g
1 Liter Wasserstoff = 0·090 g.

Hieraus ergibt sich für das Gewichtsverhältnis zwischen 1 Volumen Sauerstoff und 2 Volumina Wasserstoff, welche bei der Zersetzung des Wassers entstehen

$$1{\cdot}429 : (2 \times 0{\cdot}090) = 8 : 1{\cdot}01.$$

Wir können dieses Resultat auch so ausdrücken: wenn Wasser in seine Bestandteile zerlegt wird, entstehen aus 9·01 Gewichtsteilen Wasser 8 Gewichtsteile Sauerstoff und 1·01 Gewichtsteile Wasserstoff. Umgekehrt aber wird die Bildung des Wassers stets so vor sich gehen, dass dabei aus 8 Gewichtsteilen Sauerstoff und 1·01 Gewichtsteilen Wasserstoff 9·01 Gewichtsteile Wasser entstehen.

Man könnte nun fragen, ob diese Verhältnisse in irgend welcher Weise mit dem Verfahren, welches zum Aufbau (zur Synthese) des Wassers benutzt wurde, zusammenhängen. Es hat sich herausgestellt, dass die Bildungsweise hierbei gar keine Rolle spielt. Ganz allgemein lässt sich sagen, dass die Zusammensetzung einer Verbindung unabhängig von ihrer Bildungsweise ist. Ausserdem aber hat man gefunden, dass beim Eintreten chemischer Verbindung die Vereinigung der betreffenden Stoffe nur in ganz bestimmten Gewichtsverhältnissen erfolgt, die für ein und dieselbe entstehende Verbindung stets die gleichen sind. Man nennt diesen Satz das Gesetz der konstanten Proportionen; es wurde 1798 von Proust entdeckt.

Fragt man nun, ob zwei Elemente sich immer nur nach einem einzigen Verhältnis zu verbinden vermögen, ob also z. B. Sauerstoff und Wasserstoff sich nur in dem Gewichtsverhältnis 8:1·01 miteinander umsetzen können, so ist darauf zu antworten, dass die Erfahrung lehrt, dass auch andere, keineswegs aber alle denkbaren Verhältnisse auftreten können. So kennen wir z. B. von den Elementen Sauerstoff und Wasserstoff noch eine andere Verbindung als das Wasser, und zwar eine solche, wo das betreffende Gewichtsverhältnis 16:1·01 ist Diese Verbindung, welche wir später kennen lernen werden, heisst Wasserstoffsuperoxyd.

Die hier obwaltenden Verhältnisse, welche wir später immer wiederfinden werden, lassen sich folgenderweise zusammenfassen:

Wenn zwei Elemente in mehr als einer Verbindung nebeneinander vorkommen, so lässt sich das Verhältnis zwischen den Gewichtsmengen des einen Elements, welche neben ein und derselben Gewichtsmenge des anderen vorkommen, durch einfache Zahlen ausdrücken. Dieses Gesetz nennt man das Gesetz der multiplen Proportionen. Es wurde 1802 von Dalton ausgesprochen.

Die bisher mitgeteilten Gesetze wurden auf empirischem Wege, d. h. aus Versuchen hergeleitet. Dass diese Gesetze sich einheitlich aus einfachen Prinzipien ableiten lassen, hat Dalton, zu Anfang des vorigen Jahrhunderts, gezeigt, indem er seine „Atomhypothese" entwickelte. Auf diese wollen wir hier etwas näher eingehen.

Indem er sich an ältere, ähnliche Auffassungen anlehnte, machte Dalton die Annahme, dass die Elemente aus ihrerseits nicht weiter teilbaren kleinsten Teilchen, Atomen, bestehen, dass ferner alle Atome desselben Elements unter sich in jeder Hinsicht gleich, die Atome verschiedener Elemente hingegen verschieden sind.

Treten zwei oder mehr Atome verschiedener Elemente zusammen, so entsteht eine Verbindung. Die kleinsten Teilchen einer Verbindung, welche wir uns demnach aus den Atomen ihrer Bestandteile zusammengesetzt denken, nennt man Molekeln oder Moleküle. Eine Molekel Wasser ist demnach aus einer gewissen Anzahl Atome Sauerstoff und Wasserstoff zusammengesetzt. Aber auch die Atome eines und desselben Elements können sich untereinander verbinden: dann entstehen Molekeln des betreffenden Elements.

Man bezeichnet nun ein Atom Sauerstoff mit dem Buchstaben *O*, ein Atom Wasserstoff mit *H*, das Atom des Chlors, eines bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Elements, welches wir bald kennen lernen werden, mit *Cl* usw.

Diese Zeichen sind die Anfangsbuchstaben der lateinischen oder griechischen Namen der betreffenden Elemente. So ist *O* die Abkürzung von Oxygenium, *H* von Hydrogenium, *Cl* von Chlorum.

Die Tatsachen, welche wir oben kennen gelernt haben, lassen sich nun unter Zugrundelegung dieser Anschauungen in einfacher Weise deuten.

Das Gesetz von der Erhaltung des Gewichts bei chemischen Reaktionen ist z. B. im Falle der Wasserbildung so zu erklären: wenn eine gewisse Zahl von Atomen der Bestandteile (Sauerstoff und Wasserstoff) sich zur Molekel (Wasser) verbindet, ist die Zahl der Atome, welche vor dem Zustandekommen der Vereinigung zugegen ist, dieselbe wie die in der entstandenen Molekel der Verbindung. Da weiter jedes der beteiligten Atome sein eigenes, unveränderliches Gewicht besitzt, muss das Gesamtgewicht der Atome vor und nach der Vereinigung dasselbe sein.

Da ferner eine bestimmte Verbindung nur durch das Zusammentreten einer bestimmten Zahl Atome der Bestandteile entstehen kann, ergibt sich hieraus ohne weiteres das oben genannte Gesetz der konstanten Proportionen.

Aber auch das Gesetz der multiplen Proportionen lässt sich in einfacher Weise aus der von Dalton entwickelten Hypothese herleiten: denken wir uns zwei Elemente, *A* und *B*, welche mehr als eine Verbindung zu bilden imstande sind, so können wir die verschiedenen Möglichkeiten nach der Atomhypothese folgenderweise darstellen:

1 Atom *A* verbindet sich mit 1 Atom *B*
zu einer Molekel der neuen Verbindung.
1 Atom *A* verbindet sich mit 2 Atomen *B*
zu einer Molekel der neuen Verbindung.
2 Atome *A* verbinden sich mit 1 Atom *B*
zu einer Molekel der neuen Verbindung.

Das Verhältnis zwischen der Anzahl Atome *B*, welche in einer Molekel der verschiedenen Verbindungen neben einem Atom *A* vorkommen, ist also gleich:

$$1 : 2 : {}^1/_2.$$

Da alle Atome derselben Art nach unserer Hypothese gleiches Gewicht besitzen, so verhalten sich in den verschiedenen Verbindungen die Gewichte der Atome *B*, welche auf ein Gewichtsteil *A* kommen, gleichfalls wie $1 : 2 : {}^1/_2$, d. h. wie einfache Zahlen. Dieses Ergebnis ist aber nichts anderes, als das früher ausgesprochene Gesetz der multiplen Proportionen.

Ehe wir uns nun weiter mit den bei einer chemischen Umsetzung in Betracht kommenden Gewichtsverhältnissen eingehender beschäftigen, müssen wir die dabei auftretenden Volumenverhältnisse näher ins Auge fassen. Zu diesem Zwecke wollen wir untersuchen, welche Volumenverhältnisse herrschen, wenn sich z. B. eine bekannte Anzahl Raumteile Knallgas zu Wasser umsetzt.

Wir benutzen dazu den in Fig. 9 abgebildeten Apparat. In den rechten Schenkel des U-förmig gebogenen, mit Quecksilber gefüllten Rohres, welches an einer Seite oben geschlossen ist, bringen wir ein gewisses Volumen Knallgas. Dieses Mal rufen wir die momentane Verbindung des Wasserstoffs und Sauerstoffs hervor, indem wir einen elektrischen Funken durch das Gasgemisch schlagen lassen. Zu diesem Zwecke sind am oberen Ende des Rohres zwei Platindrähte durch die Glaswand geschmolzen, welche sich im Innern der Röhre auf einer Entfernung von etwa 2 mm gegenüberstehen. Da nun die Gasvolumina, welche von einem bestimmten Gewicht an Stoff (hier von einem bestimmten Gewicht Sauerstoff und Wasserstoff) eingenommen werden, nach dem Boyle-Gay-Lussacschen Gesetze nur dann unter sich vergleichbar sind, wenn sie unter denselben Druck- und Temperaturverhältnissen gemessen werden, so müssen wir dafür Sorge tragen, dass das Knallgas zu Anfang des Versuchs und das Wasser (der Wasserdampf), welches zu Ende desselben entstanden ist, sich unter den nämlichen Druck- und Temperaturverhältnissen befinden.

Fig. 9.

Um dieses zu erreichen, erhitzen wir den das Gasgemisch enthal-

tenden Schenkel des U-Rohres auf etwa 100°, indem wir das Rohr durch ein zweites umgeben, durch das in einer Kochflasche entwickelter Wasserdampf strömt. Verbinden wir nun die eingeschmolzenen Platindrähte mit einem Induktor und lassen, nachdem das Gasvolumen im U-Rohr bei 100° abgelesen wurde, unter den nötigen Kautelen einen Funken durch das Gasgemisch schlagen, so setzt sich das Knallgas zu Wasser, bzw. zu Wasserdampf um. Sein Volumen lesen wir nun wieder bei derselben Temperatur (100°) ab, nachdem wir durch Zugiessen des nötigen Quecksilbers in den offenen Schenkel des Rohres den vor dem Versuch herrschenden Druck wiederhergestellt haben.

Wir finden nun z. B., dass ursprünglich bei 100° vorhandene 9 ccm Knallgas, d. h. 6 ccm Wasserstoff und 3 ccm Sauerstoff nach ihrer Verbindung zu Wasser 6 ccm Wasserdampf bei 100° geliefert haben.

Wir können also sagen:

6 Raumteile Wasserstoff + 3 Raumteile Sauerstoff =
= 6 Raumteile Wasserdampf

oder allgemein:

2 Raumteile Wasserstoff + 1 Raumteil Sauerstoff =
= 2 Raumteile Wasserdampf.

Das Verhältnis zwischen den Volumina der ursprünglich vorhandenen Gase und zwischen dem gebildeten Wasserdampf ist also

2 : 1 : 2.

Es hat sich nun ganz allgemein ergeben, dass, wenn sich Gase miteinander verbinden, das Volumen einer bestimmten Gewichtsmenge der Verbindung zu den Volumina ihrer Bestandteile in einem Verhältnis steht, welches sich durch ganze Zahlen ausdrücken lässt. Dieses Gesetz wurde 1808 von Gay-Lussac entdeckt.

Unter Hinzuziehung dieser Tatsachen wollen wir nunmehr einige weitere Beziehungen ableiten, welche die Gewichtsverhältnisse einer chemischen Verbindung beherrschen. Hier greift ein Satz der theoretischen Physik hilfreich ein.

Dieser Satz, welcher 1811 von Avogadro, 1814 von Ampère ausgesprochen wurde, lässt sich folgenderweise fassen: bei gleichen Temperatur- und Druckverhältnissen befindet sich in gleichen Raumteilen verschiedener Gase die gleiche Anzahl Molekeln.

Wenden wir diese Regel auf Sauerstoff und Wasserstoff an, so besagt sie, dass bei der nämlichen Temperatur und bei demselben Druck in einem Liter Sauerstoff gleich viele Molekeln vorhanden sind, wie in einem Liter Wasserstoff.

Wir wollen nun von diesem Standpunkt aus das Ergebnis des auf S. 13 beschriebenen Versuches betrachten, in welchem aus einem Raumteil Sauerstoff und zwei Raumteilen Wasserstoff zwei Raumteile Wasserdampf entstanden.

Nehmen wir an, dass in einem Raumteil Wasserstoff n Molekeln vorhanden sind, so befinden sich nach Avogadro in einem Raumteil Sauerstoff gleichfalls n Molekeln. Statt unserer früheren Gleichung:

2 Raumteile Wasserstoff + 1 Raumteil Sauerstoff =
= 2 Raumteile Wasserdampf

können wir also schreiben:

2 n Molekeln Wasserstoff + n Molekeln Sauerstoff =
= 2 n Molekeln Wasserdampf

oder, durch n dividiert:

2 Molekeln Wasserstoff + 1 Molekel Sauerstoff =
= 2 Molekeln Wasserdampf.

Diese Gleichung besagt also, dass, wenn Sauerstoff und Wasserstoff sich zu Wasserdampf verbinden, eine Molekel Sauerstoff zur Bildung von 2 Molekeln Wasserdampf verbraucht wird.

Dies ist aber nur dann möglich, wenn jede Molekel Sauerstoff aus einer geraden Anzahl Teilen besteht, wenigstens aus zwei, denn nur in diesem Falle kann sich die ursprünglich vorhandene eine Molekel Sauerstoff auf die doppelte Anzahl Wassermolekeln verteilen.

Nun haben wir bereits früher darauf hingewiesen, dass man sich die Molekeln eines Elementes aus seinen Atomen aufgebaut denkt. Das hier näher betrachtete Versuchsergebnis führt uns zu der Annahme, dass eine Molekel Sauerstoff aus 2 Atomen bestehen muss, oder aus einer solchen Anzahl Atome, dass sie durch zwei teilbar ist.

Die einfachste Annahme ist die, dass zwei Atome Sauerstoff in der Molekel vorhanden sind, und wir werden auch sehen, dass sich die Tatsachen durch diese Annahme in einfacher Weise deuten lassen. Dementsprechend stellen wir eine Molekel Sauerstoff durch das Symbol O_2 dar, und ebenso (wie später noch begründet werden wird) die Molekel Wasserstoff durch H_2. Es sei jedoch bereits an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass es Fälle gibt, wo wir genötigt sind, in einer Molekel eines gasförmigen Stoffes das Bestehen von vier oder mehr Atomen anzunehmen.

Wenden wir die soeben erörterte Schreibweise auf die Wasserbildung an, so lässt sich unsere Gleichung:

2 Molekeln Wasserstoff + 1 Molekel Sauerstoff =
= 2 Molekeln Wasserdampf

durch die viel einfachere:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

ersetzen.

Avogadros Regel führt uns zu einem weiteren Schluss, welcher von grösster Bedeutung ist:

Bestimmen wir das Gewicht eines Liters Wasserstoff und das eines gleichen Volumens Sauerstoff bei derselben Temperatur und demselben Druck, so bestimmen wir dadurch (nach Avogadro) nichts anderes, als das Gewicht einer gleichen Anzahl Molekeln Wasserstoff und Sauerstoff.

Sind in einem Liter Wasserstoff n Molekeln vorhanden, so ist also das Gewicht dieses Liters Wasserstoff, welches wir früher (bei 0° und 760 mm Druck) zu 0·090 g gefunden haben, das Gewicht von n Molekeln Wasserstoff. Setzen wir das Gewicht von einer Molekel dieses Gases $= A$ Gramm, so wiegen n Molekeln Wasserstoff nA Gramm und $nA = 0{\cdot}090\,g$. In gleicher Weise ist das Gewicht von 1 Liter Sauerstoff (bei 0° und 760 mm Druck), welches wir früher gleich 1·429 g fanden, das Gewicht der darin vorhandenen n Molekeln Sauerstoff. Wiegt jede Molekel Sauerstoff B Gramm, so ist $nB = 1{\cdot}429\,g$.

Das Verhältnis der Gewichte von einem Liter Wasserstoff und einem Liter Sauerstoff ist demnach:

$$\frac{0{\cdot}090}{1{\cdot}429} = \frac{nA}{nB} = \frac{A}{B}$$

oder in Worten: das Verhältnis zwischen den Gewichten einer Molekel Wasserstoff (A) und einer Molekel Sauerstoff (B) ist gleich dem Verhältnis der Gewichte gleicher Raumteile dieser Gase (wobei, wie immer, vorausgesetzt wird, dass sowohl die Temperatur wie auch der Druck der beiden Gase gleich sind). Wir können nun ganz allgemein das Verhältnis zwischen den Gewichten einer Molekel eines beliebigen Gases und einer Molekel Sauerstoff finden, indem wir das Verhältnis zwischen den Gewichten gleicher Raumteile dieser Gase bei derselben Temperatur und demselben Druck ermitteln.

In dieser Weise lernen wir natürlich nur das Verhältnis zwischen den Gewichten dieser Molekeln kennen; das absolute Gewicht lässt sich daraus nicht herleiten, doch es wird sich zeigen, dass wir zum Studium chemischer Vorgänge mit diesen Verhältniszahlen vollständig auskommen[1]).

[1]) Beiläufig sei bemerkt, dass die theoretische Physik lehrt, dass das absolute Gewicht der Molekeln ausserordentlich klein ist. So wiegt eine Molekel Sauerstoff etwa 32×10^{-21} mg.

Da es sich also nur um das Verhältnis der Gewichte der Molekeln handelt, können wir das Gewicht einer Molekel eines beliebigen Elements nach freier Wahl festsetzen: die Gewichte der Molekeln aller anderen Elemente und Verbindungen in Gasform können mit Hilfe der soeben genannten Verhältniszahl daraus berechnet werden.

Aus gewissen Nützlichkeitsgründen, deren Auseinandersetzung uns hier zu weit führen würde, setzen wir das Gewicht einer Molekel (Molekulargewicht oder Molargewicht) Sauerstoff gleich 32 und finden dann sofort das Molekulargewicht eines beliebigen Elements, bzw. einer beliebigen Verbindung, indem wir die Verhältniszahl zwischen den Gewichten gleicher Raumteile des betreffenden Elements (bzw. der betreffenden Verbindung) und des Sauerstoffs mit 32 multiplizieren.

Da die Molekel Sauerstoff aus zwei Atomen besteht, und da diese einander in jeder Hinsicht völlig gleich sind (vgl. S. 19), ist dann das Atomgewicht des Sauerstoffs gleich $\frac{32}{2} = 16$ zu setzen.

Dem Symbol O_2 legt man nun nicht allein die Bedeutung „eine Molekel" Sauerstoff bei, sondern stellt durch dasselbe zugleich 32 Gewichtsteile Sauerstoff dar; dementsprechend bedeutet O nicht allein ein Atom Sauerstoff, sondern auch 16 Gewichtsteile Sauerstoff usw.

Nun haben wir früher eine Molekel Wasserstoff mit H_2, ein Atom dieses Elements mit H bezeichnet. Auf welche Gewichtsmengen Wasserstoff beziehen sich nun diese Symbole, mit anderen Worten: welches ist das Molargewicht (bzw. Atomgewicht) des Wasserstoffs, wenn dasjenige des Sauerstoffs gleich 32 (bzw. 16) ist?

Die Antwort auf diese Frage gibt uns die Gleichung auf S. 24:

$$\frac{0{\cdot}090}{1{\cdot}429} = \frac{A}{B}.$$

B (das Gewicht einer Molekel Sauerstoff) haben wir jetzt gleich 32 zu setzen, während A das zu berechnende Gewicht einer Molekel Wasserstoff ist.

Wir finden:

$$A = \frac{0{\cdot}090}{1{\cdot}429}\, B = \frac{0{\cdot}090}{1{\cdot}429} \times 32 = 2{\cdot}02,$$

d. h. das Molekulargewicht des Wasserstoffs ist gleich 2·02 zu setzen, das Atomgewicht demnach 1·01. Das Symbol H_2 (bzw. H) stellt also gleichzeitig eine Molekel (bzw. ein Atom), und auch 2·02 Gewichtsteile (bzw. 1·01 Gewichtsteile) Wasserstoff dar.

In der folgenden Tabelle sind die Namen der Elemente, die wir in unseren weiteren Darlegungen behandeln werden, zusammengestellt.

Daneben sind die Symbole angeführt, die uns je ein Atom der betreffenden Elemente vorstellen, sowie die Atomgewichte.

Tabelle der Atomgewichte.

Namen der Elemente	Symbole	Atomgewichte	Namen der Elemente	Symbole	Atomgewichte
Aluminium	*Al*	27·1	Molybdän	*Mo*	96·0
Antimon (Stibium)	*Sb*	120·2	Natrium	*Na*	23·05
Argon	*A*	39·9	Neon	*Ne*	20
Arsen	*As*	75·0	Nickel	*Ni*	58·7
Barium	*Ba*	137·4	Osmium	*Os*	191
Blei (Plumbum)	*Pb*	206·9	Palladium	*Pd*	106·5
Bor	*B*	11	Phosphor	*P*	31·0
Brom	*Br*	79·96	Platin	*Pt*	194·8
Calcium	*Ca*	40·1	Quecksilber (Hydrargyrum)	*Hg*	200·0
Cerium	*Ce*	140·25	Radium	*Ra*	225
Chlor	*Cl*	35·45	Sauerstoff (Oxygenium)	*O*	16·00
Chrom	*Cr*	52·1	Schwefel	*S*	32·06
Eisen (Ferrum)	*Fe*	55·9	Selen	*Se*	79·2
Fluor	*F*	19	Silber (Argentum)	*Ag*	107·93
Gold (Aurum)	*Au*	197·2	Silicium	*Si*	28·4
Helium	*He*	4	Stickstoff (Nitrogenium)	*N*	14·04
Jod	*J*	126·97	Strontium	*Sr*	87·6
Kadmium (Cadmium)	*Cd*	112·4	Tellur	*Te*	127·6
Kalium	*K*	39·15	Thorium	*Th*	232·5
Kobalt (Cobaltum)	*Co*	59·0	Uran	*U*	238·5
Kohlenstoff (Carboneum)	*C*	12·00	Wasserstoff (Hydrogenium)	*H*	1·01
Krypton	*Kr*	81·8	Wismut (Bismuthum)	*Bi*	208·5
Kupfer (Cuprum)	*Cu*	63·6	Xenon	*X*	128
Lithium	*Li*	7·03	Zink	*Zn*	65·4
Magnesium	*Mg*	24·36	Zinn (Stannum)	*Sn*	119·0
Mangan	*Mn*	55·0	Zirkonium	*Zr*	90·6

Drückt man das Gewicht einer Molekel in Grammen aus, so nennt man diese Gewichtsmenge eine Grammolekel des betreffenden Stoffes, oder kurz ein Mol.

Ein Mol Wasserstoff bedeutet somit 2·02 g Wasserstoff, ein Mol Sauerstoff 32 g Sauerstoff usw.

Schreiben wir die Tatsache, dass 2 Molekeln Wasserstoff sich mit einer Molekel Sauerstoff zu 2 Molekeln Wasser verbinden, in die Form:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O,$$

so nennt man diese Darstellungsweise eine chemische Gleichung.

Die grossen Vorteile des Gebrauchs einer solchen Gleichung er-

geben sich sofort, wenn wir uns noch einmal überlegen, welche Tatsachen sich aus derselben jetzt herauslesen lassen.

Die Gleichung:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

besagt nicht nur, dass 2 Raumteile Wasserstoff sich mit einem Raumteil Sauerstoff zu 2 Raumteilen Wasserdampf verbinden, sondern auch, dass 2 Molekeln Wasserstoff mit einer Molekel Sauerstoff zwei Molekeln Wasser bilden, und weiter, dass 2·02 Gewichtsteile Wasserstoff sich mit 16 Gewichtsteilen Sauerstoff zu 18·02 Gewichtsteilen Wasser umsetzen.

Auch die sog. prozentische Zusammensetzung des Wassers, das heisst die Beantwortung der Frage, wieviele Gewichtsteile Wasserstoff und Sauerstoff in 100 Gewichtsteilen Wasser vorkommen, lässt sich mit Hilfe der obigen Gleichung finden. Denn sie besagt, dass in 18·02 Gewichtsteilen Wasser 2·02 Gewichtsteile Wasserstoff zugegen sind, in 100 Gewichtsteilen Wasser also:

$\frac{100}{18{\cdot}02} \times 2{\cdot}02$ Gewichtsteile Wasserstoff $= 11{\cdot}2$ Gewichtsteile Wasserstoff,

und in derselben Weise rechnend, finden wir in 100 Gewichtsteilen Wasser:

$\frac{100}{18{\cdot}02} \times 16$ Gewichtsteile Sauerstoff $= 88{\cdot}8$ Gewichtsteile Sauerstoff.

Die prozentische Zusammensetzung des Wassers ist demnach:

11·2% Wasserstoff
88·8% Sauerstoff.

Bei der Aufstellung solcher chemischen Gleichungen, wie die soeben erwähnte, ist darauf zu achten, dass (im Zusammenhang mit der Definition eines Elements und mit dem Gesetze der Erhaltung des Gewichts) stets auf beiden Seiten des Gleichheitszeichens dieselben Elemente und von jedem die gleichen Gewichtsmengen stehen müssen.

Die Gleichung:

$$H_2 + O_2 = H_2O$$

wäre demnach unrichtig, da hier rechts vom Gleichheitszeichen ein Atom (bzw. 16 Gewichtsteile) Sauerstoff zu wenig vorkommen.

Durch Einsetzen von gewissen Zahlenkoeffizienten, in diesem Falle 2 bei H_2 und 2 bei H_2O, geht die Gleichung in:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

über, welche den genannten Bedingungen Genüge leistet. Wie man diese Koeffizienten in anderen, komplizierteren Fällen systematisch aufsucht, werden wir später an geeigneter Stelle näher besprechen.

Das Volumen, welches ein Mol eines Elements bzw. einer Verbindung

in Gasform bei 0° und 760 mm Druck einnimmt, lässt sich in einfacher Weise berechnen. 1 Mol Sauerstoff wiegt 32 g; da 1 Liter Sauerstoff bei 0° und 760 mm Druck 1·429 g wiegt, nehmen 32 g Sauerstoff unter diesen Verhältnissen $\frac{32}{1{\cdot}429} = 22{\cdot}4$ Liter ein.

Ebenso ist der Raum, den 1 Mol Wasserstoff bei 0° und 760 mm einnimmt, gleich $\frac{2{\cdot}02}{0{\cdot}090} = 22{\cdot}4$ Liter, und der Raum, den 1 Mol Wasserdampf (welcher pro Liter 0·804 g wiegt) einnimmt, $\frac{18{\cdot}02}{0{\cdot}804}$ d. i. gleichfalls 22·4 Liter.

So findet man, dass ein Mol jedes beliebigen Elements (oder jeder beliebigen Verbindung) in Gasform bei 0° und 760 mm den Raum von 22·4 Litern einnimmt.

Die Erklärung dieser Tatsache liegt auf der Hand, wenn wir uns daran erinnern, dass das Verhältnis zwischen den Gewichten gleicher Raumteile beliebiger Gase (bei derselben Temperatur und demselben Druck) gleich dem Verhältnis zwischen ihren Molekulargewichten ist. Vergleichen wir nun die Gewichte der Volumeneinheit (1 ccm) zweier Gase miteinander, so verhalten sich diese Gewichte wie die Dichten der Gase. Nennen wir die Dichte des ersten D_1, die des zweiten D_2, die zugehörigen Molargewichte (in Grammen ausgedrückt) M_1 und M_2, so können wir das soeben Gesagte durch die Proportion:

$$D_1 : D_2 = M_1 : M_2$$

zum Ausdruck bringen, oder durch:

$$\frac{M_1}{D_1} = \frac{M_2}{D_2}.$$

Nun ist aber $\frac{M_1}{D_1}$ nichts anderes als das Volumen eines Mols des ersten Gases, $\frac{M_2}{D_2}$ das Volumen eines Mols des zweiten Gases in ccm (wie immer, bei 0° und 760 mm Druck gedacht), und diese Volumina sind untereinander gleich.

Das Ergebnis, dass die Molargewichte der Elemente (bzw. Verbindungen) in Gasform sich wie die Dichten derselben verhalten (unter gleichen Temperatur- und Druckverhältnissen betrachtet), ermöglicht es uns, das Molargewicht eines beliebigen Elements (einer beliebigen Verbindung) in Gasform zu bestimmen, wenn wir nur das Molargewicht und die Dichte eines einzigen Elements kennen.

Setzen wir nämlich in dem Ausdruck:

$$D_1 : D_2 = M_1 : M_2$$

M_1 gleich dem bekannten Molargewicht des Sauerstoffs und D_1 gleich dessen Dichte (= 0·001429), so nimmt diese Gleichung folgende Form an:

$$0{\cdot}001429 : D_2 = 32 : M_2$$

oder:

$$M_2 = 32 \frac{D_2}{0{\cdot}001429},$$

$\frac{D_2}{0{\cdot}001429}$ ist nun nichts anderes als die auf S. 25 genannte Verhältniszahl, welche man die Dampfdichte des betreffenden Stoffes (auf Sauerstoff als Einheit bezogen) nennt. Bezeichnen wir dieselbe mit $\mathfrak{D}$, so geht unsere letzte Gleichung in die folgende über:

$$M_2 = 32\,\mathfrak{D},$$

das heisst also: man findet das Molargewicht eines Elements (oder einer Verbindung) in Gasform, indem man seine (oder ihre) auf Sauerstoff als Einheit bezogene Dichte mit 32 multipliziert.

Welche wichtigen Dienste diese Beziehung uns bei der Feststellung des Molargewichts eines Stoffes leisten kann, ergibt sich aus folgendem Beispiel.

Es handle sich um die Ermittlung der Molekularformel des Wassers. Wir denken uns, dass die Zerlegung (Analyse) des Wassers in seine Bestandteile durch irgend welchen Versuch ergeben habe, dass in 100 Gewichtsteilen Wasser 11·2 Gewichtsteile Wasserstoff und 88·8 Gewichtsteile Sauerstoff enthalten sind.

Da ein Atom Wasserstoff 1·01 Gewichtsteilen entspricht, sind 11·2 Gewichtsteile gleich $\frac{11{\cdot}2}{1{\cdot}01}$ Atomen Wasserstoff, und in derselben Weise sind 88·8 Gewichtsteile Sauerstoff $\frac{88{\cdot}8}{16}$ Atomen Sauerstoff gleichzusetzen.

Demnach würde das Verhältnis zwischen der Anzahl Atome Wasserstoff und Sauerstoff in einer Molekel Wasser gleich:

$$\frac{11{\cdot}2}{1{\cdot}01} : \frac{88{\cdot}8}{16}$$

sein, das ist aber gleich:

$$11{\cdot}1 : 5{\cdot}55 = 2 : 1.$$

Auf 2 Atome Wasserstoff käme demnach 1 Atom Sauerstoff. Wir haben aber dennoch nicht das Recht, auf Grund dieser Werte die Formel H_2O zu schreiben, denn das gefundene Verhältnis 2 : 1 kann gleichfalls durch die Verhältnisse 4 : 2, oder 6 : 3, oder 8 : 4 usw. ausgedrückt werden, und die möglichen Formeln für das Wasser wären dann H_4O_2, H_6O_3, H_8O_4 usw., oder allgemeiner: $(H_2O)_n$, wo n eine beliebig grosse Zahl vorstellt.

Es ist nun gerade die Beziehung:

$$M = 32\,\mathfrak{D},$$

welche uns in den Stand setzt, den Wert von n zu bestimmen, das heisst also: zu ermitteln, ob wir H_2O oder aber H_4O_2 usw. schreiben müssen. Wäre z. B. die Formel H_4O_2 die richtige, so müsste das Molekulargewicht $4 \times 1{\cdot}01 + 2 \times 16 = 36{\cdot}04$ sein, während es, wenn H_2O die richtige Formel wäre, gleich $2 \times 1{\cdot}01 + 1 \times 16 = 18{\cdot}02$ gefunden werden müsste.

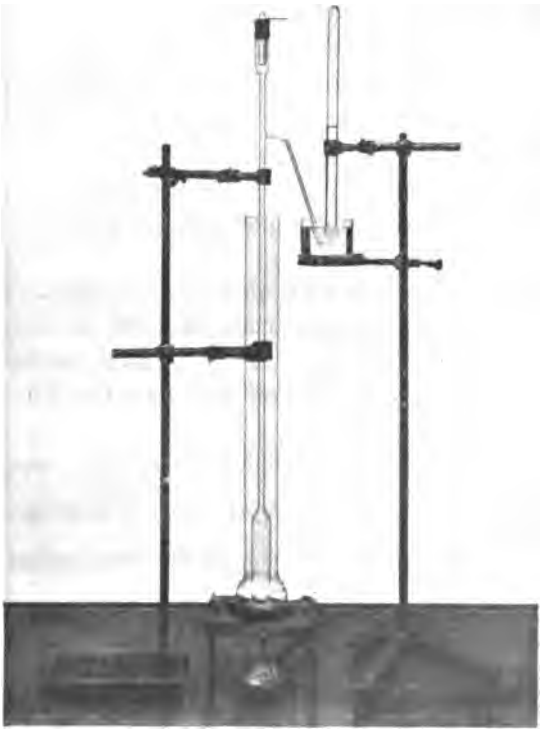


Fig. 10.

Wir könnten darüber entscheiden, welches die richtige Molekularformel des Wassers (oder, allgemeiner gesagt, eines beliebigen Stoffes) ist, wenn wir auch auf experimentellem Wege das Molekulargewicht bestimmen könnten. Um diese Grösse zu finden, haben wir einfach die Dampfdichte ($\mathfrak{D}$) des Stoffes zu bestimmen, das heisst ihn zunächst zu vergasen.

Dieses gelingt indes nicht bei allen Stoffen; viele zersetzen sich bei den hohen Temperaturen, welche oft zur Vergasung angewendet werden müssen. Liegt diese Schwierigkeit nicht vor, so kann man sich des sog. Luftverdrängungsverfahrens von Victor Meyer bedienen und dabei den in Fig. 10 abgebildeten Apparat benutzen. Die Grössen, welche man zu bestimmen hat, sind:

1. Das Gewicht des Dampfes, in Grammen ausgedrückt (q).
2. Sein Volumen bei 0° und 760 mm Druck, in ccm gemessen (V).

Sind diese beiden Werte bekannt, so berechnet sich das Gewicht eines ccm des untersuchten Stoffes in Gasform aus $\frac{q}{V}$, und seine

Dichte, auf Sauerstoff als Einheit bezogen (seine Dampfdichte), ist dann:

$$\mathfrak{D} = \frac{\frac{g}{V}}{0{\cdot}001429} = \frac{g}{0{\cdot}001429 \times V}.$$

Denkt man sich ein Gefäss von der Form, wie Fig. 10 sie darstellt, durch einen Kautschukpfropfen (dessen Einrichtung sogleich näher beschrieben werden soll) verschlossen, in den Dampf einer siedenden Flüssigkeit, oder, wenn es sich um sehr hohe Temperaturen handelt, in ein Metallbad eingetaucht, so wird nach einiger Zeit der Erhitzung die Temperatur konstant werden. Es wird also aus der Gasableitungsröhre, welche in die rechts stehende, Wasser enthaltende Wanne mündet, keine Luft mehr austreten, was leicht daran zu erkennen ist, dass über der in der Wanne unter Wasser befindlichen Öffnung keine Blasen mehr aufsteigen. Wird alsdann über diese Öffnung eine mit Wasser gefüllte graduierte Röhre gestülpt, durch Drehen des Drahtes am Kautschukpfropfen die abgewogene Substanz hinabfallen gelassen, so wird, vorausgesetzt, dass die Temperatur hoch genug sei, die Substanz verdampfen, und eine ihrem Dampfvolumen entsprechende Luftmenge aus der Gasableitungsröhre austreten, die mit der geteilten Röhre gemessen werden kann. Damit das herabfallende Substanzfläschchen (der Stoff wird nämlich in ein kleines Glasröhrchen gegeben) den Boden des Luftgefässes nicht zertrümmere, ist derselbe mit etwas Asbest bedeckt.

Man beachte, dass man die Temperatur des Luftgefässes nicht zu kennen braucht. Handelt es sich doch nur um das Volumen des vergasten Stoffes bei Zimmertemperatur, und dieses ist gleich dem Volumen der Luft, welche im Messrohr (bei Zimmertemperatur) aufgefangen wird. Dieses Luftvolumen wird nun noch auf 0° und 760 mm reduziert und liefert uns dann den gesuchten Wert von V, während ja g vor dem Versuch durch Wägung des Stoffes ermittelt wurde.

Die Einrichtung des Pfropfens ist nun folgende: der Kautschukpfropfen ist durchbohrt; durch die Bohrung geht ein oben geschlossenes, unten offenes Glasröhrchen, in welches das Röhrchen eingesetzt wird, das den zu vergasenden Stoff enthält. Ein dicker Kupferdraht hält dieses zweite Röhrchen in seiner Lage. Wird der Draht gedreht, so wird die Öffnung des Glasrohres frei, und das Röhrchen mit der Substanz fällt in den Apparat hinab.

Zur Erläuterung sei hier ein Versuch einer Dampfdichte(bzw. Molekulargewichts)bestimmung des Wassers mitgeteilt:

Gewicht der angewendeten Menge Wasser 0·0250 g,

Volumen der im graduierten Rohr aufgefangenen Menge Luft = 33·2 ccm;

Temperatur der Luft 15·4°;

Barometerstand während des Versuches 765 mm.

Wir haben das gemessene Luftvolumen 33·2 ccm (bei 15·4° und 765 mm Barometerstand) zunächst auf 0° und 760 mm Druck zu reduzieren. Hierbei ist zu beachten, dass bei der Bestimmung des Luftvolumens im Messrohr (durch Eintauchen des Rohres in Wasser, bis innen und aussen das Wasser gleich hoch steht) der Gesamtdruck im Rohr die Summe ist aus den Partialdrucken der Luft und des oberhalb des Wassers befindlichen (bei 15·4°) gesättigten Wasserdampfes. Der Dampfdruck des letzteren beträgt nun, wie sich den Regnault-schen Dampfdrucktabellen des Wasserdampfes entnehmen lässt, 13·00 mm. Demnach ist der Druck der Luft im Messrohr gleich 765 — 13·00 = 752 mm.

Nach Berechnungen, welche Ihnen aus der Physik bekannt sind, beträgt das aufgefangene Luftvolumen, auf 0° und 760 mm reduziert, im Rohr:

$$\frac{33{\cdot}2}{1+\frac{15{\cdot}4}{273}} \times \frac{752}{760} = 31{\cdot}1 \text{ ccm } (= V).$$

Setzen wir nun in unsere Gleichung (S. 31):

$$\mathfrak{D} = \frac{g}{0{\cdot}001429 \times V},$$

die für g und V bestimmten Werte 0·0250, bzw. 31·1, ein, so finden wir:

$$\mathfrak{D} = \frac{0{\cdot}0250}{0{\cdot}001429 \times 31{\cdot}1} = 0{\cdot}562$$

und da nach S. 29:

$$M = 32\,\mathfrak{D}$$

ist, finden wir:

$$M = 32 \times 0{\cdot}562 = 17{\cdot}98.$$

Da nun von den möglichen Formeln $(H_2O)_n$ diejenige mit $n = 1$ auf das Molargewicht 18·02 führt, und da die hier gefundene Zahl in Anbetracht der unvermeidlichen Versuchsfehler dem theoretischen Werte gleichgesetzt werden kann, ist $n = 1$ zu wählen, und die Molarformel des Wassers ist H_2O zu schreiben.

Dritte Vorlesung.

Wir haben bereits früher (S. 2) darauf hingewiesen, dass das Wasser in drei verschiedenen Aggregatzuständen vorkommen kann: flüssig (Wasser), fest (Eis) und gasförmig (Wasserdampf).

Reines Wasser ist eine bewegliche Flüssigkeit, welche weder Geruch, noch Geschmack besitzt. In dünnen Schichten ist es farblos, in dicken jedoch von blauer Farbe.

Aus der Physik ist Ihnen bekannt, dass die Dichte des Wassers, d. h. die Zahl, welche das Gewicht eines Kubikzentimeters in Grammen vorstellt, bei 4° am grössten ist, und dass man diese Dichte als Einheit für die Dichten aller Stoffe angenommen hat, das heisst, dass man die Masse, bzw. das ihr proportionale Gewicht, von 1 ccm Wasser von 4° willkürlich gleich 1 g gesetzt hat.

Bringen wir reines Wasser in ein Glas und kühlen dieses ab, so wird die Temperatur des Wassers allmählich sinken. Dies können wir an einem eingetauchten Thermometer beobachten, mit dem wir das Wasser stetig umrühren. Nach einiger Zeit erstarrt das Wasser, zuerst an einzelnen Stellen, dann durch die ganze Masse, und der Quecksilberfaden des Thermometers bleibt von diesem Augenblick an auf einem bestimmten Punkte stehen, bis die ganze Flüssigkeitsmasse fest geworden, das heisst gefroren ist. Wird nun das Gefäss von aussen her noch mehr abgekühlt, so sinkt die Temperatur der festen Masse weiter.

Die Temperatur, bei welcher der Gang des Quecksilberfadens unter den geschilderten Verhältnissen Halt macht, nennen wir die Gefriertemperatur des Wassers. Bekanntlich ist diese Temperatur als Nullpunkt der Temperaturzählung nach Celsius angenommen worden.

Dass das Quecksilber bei der Gefriertemperatur des Wassers stehen bleibt, bis das flüssige Wasser sich vollständig in Eis umgewandelt hat, lässt sich dadurch erklären, dass die Umwandlung:

$$\text{Wasser} \rightarrow \text{Eis},$$

welche bei dieser Temperatur eintritt, von einer Wärmeentwicklung begleitet ist, welche die Entziehung von Wärme, die durch die Abkühlung von aussen her stattfindet, kompensiert.

Die Wärmemenge, welche bei einer Temperaturerhöhung von 1 g

Wasser um 1° verbraucht wird, nennt man eine Grammkalorie. Die Wärmemenge, welche bei dem Gefrieren von 1 g Wasser frei wird, ist gleich 80 solcher Grammkalorien, und umgekehrt: wenn 1 g Eis schmilzt, werden 80 Grammkalorien verbraucht. Man nennt diese Wärmemenge die latente Schmelzwärme des Eises.

In dünnen Schichten ist Eis ein durchsichtiger Stoff von bläulicher Farbe. In Massen (Gletscher) sieht es blau aus. Seine Dichte ist geringer als die des Wassers, und deshalb schwimmt Eis auf Wasser. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass die meisten anderen festen Stoffe eine grössere Dichte besitzen als ihre Schmelzen, demnach darin untersinken.

Eis ist ein kristallisierter Stoff. Es bildet Kristalle, das heisst, es tritt, übrigens ebenso wie sehr viele andere in der Natur vorkommende oder künstlich dargestellte Stoffe, in bestimmten, von ebenen Flächen begrenzten Formen auf, die für den betreffenden Stoff charakteristisch sind. Die genauere Untersuchung solcher Kristalle hat gelehrt, dass ihre Formen bestimmten geometrischen Gesetzen unterworfen sind, und dass ihre physikalischen Eigenschaften in gesetzmässigem Zusammenhang mit der äusseren Form stehen.

Zur Erläuterung dieser Begriffe müssen wir hier etwas weiter ausholen.

Es gibt eine grosse Klasse von Stoffen, welche man amorphe Stoffe nennt. Sie verhalten sich in allen Richtungen vollständig gleich. Bestimmt man in solchen Stoffen in verschiedenen Richtungen die Grösse der Kohäsion, der Wärmeausdehnung oder irgend einer anderen physikalischen Eigenschaft, so zeigen diese Grössen dieselben Werte, in welcher Richtung sie auch bestimmt werden mögen. So ist z. B. das allbekannte Glas diesen amorphen Stoffen zuzuzählen: wird irgend ein Stück Glas erwärmt, so dehnt es sich in allen Richtungen gleich stark aus und behält demnach seine ursprüngliche Form unverändert bei.

Solche Stoffe haben natürlich auch nicht die Fähigkeit, von sich aus eine bestimmte Form anzunehmen, das heisst, bei von allen Seiten her gleichgrosser Stoffzufuhr in verschiedenen Richtungen verschieden schnell zu wachsen, sondern sie verdanken ihre Form lediglich äusseren Einflüssen. Da also ihre Gestalt nicht stets bestimmt ausgeprägt, sondern von den jeweiligen Umständen abhängig ist, bezeichnet man diese Stoffe als gewissermassen gestaltlos, amorph.

Die kristallisierten Stoffe sind dadurch charakterisiert, dass sie sich nicht in allen Richtungen gleich verhalten. Sie sind also anisotrop, im Gegensatz zu den amorphen Stoffen, welche isotrop sind. Bei

kristallisierten Stoffen ist z. B. die Kohäsion, oder die Wärmeausdehnung, in verschiedenen Richtungen verschieden. Sie haben ferner im Gegensatz zu den amorphen Stoffen die Eigenschaft, in verschiedenen Richtungen verschieden schnell zu wachsen, so dass sich bei ungestörter Entwicklung jene ebenflächig begrenzten Formen bilden, die wir oben Kristalle nannten.

Wir verstehen also, um es nochmals zusammenzufassen, unter einem Kristall einen von natürlichen, ebenen Flächen begrenzten Körper, dessen Form mit seinen physikalischen Eigenschaften in einem gesetzmässigen Zusammenhang steht. So bildet das feste Kochsalz z. B. Kristalle, welche die Form eines Würfels haben.

Fig. 11 zeigt uns die Hälfte eines Kristalls des Chromalauns, eines Stoffes, den wir später noch näher kennen lernen werden.

Fig. 11.

Nach diesem Abstecher wollen wir uns wiederum den Eigenschaften des Wassers zuwenden.

Während sich Wasser durch Abkühlen auf (oder unter) 0° in Eis verwandelt (Gefrieren des Wassers), findet der umgekehrte Vorgang statt, der Übergang von Eis in Wasser, das Schmelzen des Eises, sobald man die Temperatur des Eises über 0° zu erhöhen versucht. Dabei bleibt die Temperatur konstant, bis das Eis vollständig geschmolzen ist, denn die zugeführte Wärme wird stets zur Umwandlung einer entsprechenden Menge Eis in Wasser von 0° verbraucht.

Man nennt diese Umwandlung von Eis zu Wasser und von Wasser zu Eis eine umkehrbare oder reversible und deutet die Umkehrbarkeit durch das Zeichen $\rightleftarrows$ an. Also:

$$\text{Eis} \rightleftarrows \text{Wasser}.$$

Wir können das Gesagte auch so ausdrücken: unterhalb 0° kann der Stoff H_2O nur als Eis, oberhalb dieser Temperatur nur als Wasser bestehen, während bei der genannten Temperatur beide Aggregatzustände nebeneinander existieren können. Man sagt: bei 0° sind Eis und Wasser miteinander im Gleichgewicht. Die Temperatur, welche die beiden Existenzgebiete trennt, nennt man die Umwandlungstem-

peratur des betreffenden Aggregatzustandes; 0° ist somit die Umwandlungstemperatur des Eises (bzw. des Wassers). Wir können also die Schmelztemperatur auch als eine Umwandlungstemperatur betrachten, die latente Schmelzwärme des Eises als die Umwandlungswärme des Eises in Wasser von derselben Temperatur.

Unter ganz bestimmten Verhältnissen können aber beim Abkühlen des Wassers andere Erscheinungen auftreten als die besprochenen, und diese wollen wir etwas näher erörtern, da wir sie später bei anderen Stoffen wiederfinden werden. Doch ist es nötig, hier etwas weiter auszuholen.

Jeder Stoff, sei er fest, flüssig oder gasförmig, besitzt bei jeder Temperatur eine bestimmte Dampfspannung.

Bringt man z. B. Wasser oder eine andere Flüssigkeit in einen geschlossenen Raum, so wird, wie Sie bereits aus der Physik wissen, falls wir für eine genügende Menge Flüssigkeit gesorgt haben, ein Teil derselben verdampfen, und bei jeder Temperatur wird der Wasserdampf, welcher sich über dem Wasser befindet, eine nur von der Temperatur bedingte Spannung ausüben. Wir nennen sie die Maximalspannung bei der betreffenden Temperatur. Nehmen wir statt des Wassers einen festen Stoff, so sendet auch dieser bei jeder Temperatur seine Molekeln in Dampfform in den Raum, welcher sich über dem festen Stoff befindet. Diese Tatsache dürfte Ihnen schon aus dem täglichen Leben bekannt sein. Häufig verwendet man festes Naphtalin in Aborten zur Desinfektion. Betrachtet man die Stücke von Zeit zu Zeit, so sieht man, dass sie ziemlich schnell an Grösse (Gewicht) abnehmen und endlich ganz verschwinden: sie sind verdampft. Die Tension des Naphtalindampfes ist indes viel geringer als diejenige des Wasserdampfes bei derselben Temperatur, und deshalb ist auch die Messung seiner Dampfspannung durch einen Versuch schon etwas schwieriger. Man nennt die Dampftension eines festen Stoffes von gegebener Temperatur seine Sublimationsspannung bei dieser Temperatur.

Wie das Naphtalin hat auch das Eis eine Sublimationsspannung. Bei 0° beträgt sie etwa 4·6 mm Quecksilberdruck.

Nun können wir die Dampfspannung des Wassers, wie auch die Sublimationsspannung des Eises, bei verschiedenen Temperaturen bestimmen und die so erhaltenen Werte graphisch darstellen, gerade wie früher die Löslichkeit des Rohrzuckers, indem wir in einem rechtwinkligen Koordinatensystem (Fig. 12) die Temperaturen (T) als Abszissen, die zugehörigen Dampfdrucke (P) als Ordinaten auftragen. Verbinden wir die so erhaltenen Punkte durch eine kontinuierlich verlaufende Linie,

so entsteht eine Dampfdruckkurve für das Wasser, *ua*, eine Sublimationsdruckkurve für das Eis, *ue*. Diese Kurven ermöglichen es nun, zu jeder Temperatur den zugehörigen Dampf- bzw. Sublimationsdruck sofort abzulesen.

Denken wir uns nochmals, wie vorhin, ein Gefäss mit reinem Wasser, das wir unter fortwährender Beobachtung des darin eingetauchten Thermometers abkühlen, so können wir zu jeder abgelesenen Temperatur die zugehörige Wasserdampfspannung der Figur entnehmen. Wenn wir jedoch nicht wie vorhin das Wasser in steter Bewegung halten, sondern es ruhig stehen lassen, so gelingt es, das Wasser auch unter 0° abzukühlen, ohne dass es gefriert. Messen wir in irgend einer Weise den Dampfdruck dieses „unterkühlten" Wassers, so finden wir, dass er grösser ist als der, den das Eis bei derselben Temperatur ausüben würde. Haben wir z. B. bis $-4°$ abgekühlt, so müsste der Sublimationsdruck des Eises (siehe Figur) gleich *cd* sein, der Dampfdruck des flüssig gebliebenen Wassers bei dieser Temperatur ist aber *bd*. Wir sind somit bei der Abkühlung auf eine andere Kurve geraten, und zwar auf die Kurve *ub*. Man nennt den Zustand, in welchem sich das Wasser während der Unterkühlung befindet, einen metastabilen. Eigentlich müsste es sich schon in Eis verwandelt haben, da unter normalen Verhältnissen unterhalb 0° H_2O nur als Eis bestehen kann.

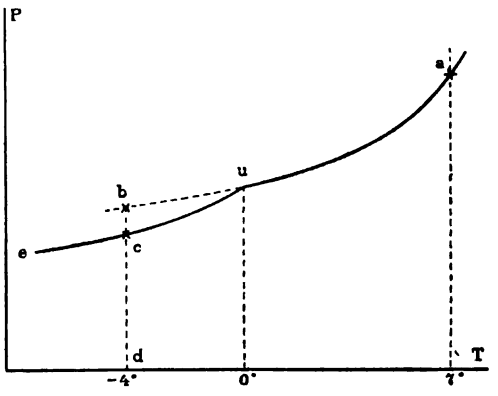


Fig. 12.

Dieser metastabile Zustand geht nun sehr leicht in den stabilen (Eis) über: es genügt z. B., einen kleinen Eiskristall in das unterkühlte Wasser zu werfen, um es sofort zum Gefrieren zu bringen. Die dabei eintretende Umwandlung:

Wasser → Eis

ist dann wieder von einer Wärmeentwicklung begleitet.

Da der Umwandlungspunkt *u* sowohl ein Punkt der Sublimationsdruckkurve *eu* wie der Dampfdruckkurve *ua* ist, können wir sagen, dass in diesem Punkte, d. h. also bei 0°, der Sublimationsdruck des Eises dem Dampfdruck des Wassers gleich ist.

Dass das Eis im täglichen Leben vielfach angewendet wird zur Konservierung von Nahrungsmitteln, dürfte Ihnen bekannt sein. Wir haben ja bereits früher darauf hingewiesen, dass eines der Mittel, um langsam verlaufende Umsetzungen zu beschleunigen, darin besteht, dass man die Temperatur der sich umsetzenden Stoffe erhöht. Es hat sich, wie früher mitgeteilt wurde, herausgestellt, dass die Geschwindigkeit chemischer Umwandlungen durch eine Temperaturerhöhung von 10° etwa zwei- bis dreimal so gross wird, und umgekehrt hat eine Herabsetzung der Temperatur eine Verkleinerung der Reaktionsgeschwindigkeiten zur Folge. Nun werden unsere Nahrungsmittel im Sommer dadurch viel schneller unbrauchbar als im Winter, dass sich bei höherer Temperatur in den Speisen gewisse Zersetzungen, unter Mitwirkung niederer Organismen, viel schneller abspielen als bei niedrigerer Temperatur. Die Verwendung des Eises zur Konservierung kommt also darauf hinaus, dass man durch Temperaturerniedrigung die Geschwindigkeit dieser schädlichen Vorgänge in hohem Masse herabsetzt.

Auch die schnelle Verwesung der Leichen in den Tropen ist auf die dort entstehende grosse Geschwindigkeit der Vorgänge zurückzuführen, welche wir Verwesung nennen.

Bisher haben wir uns nur mit den Erscheinungen befasst, welche eintreten, wenn reines Wasser abgekühlt wird. Wir wollen uns jetzt der Beantwortung der Frage zuwenden: was geschieht, wenn wir nicht mit reinem Wasser arbeiten, sondern mit Wasser, in dem sich gelöste Stoffe befinden? Das Studium der hierbei auftretenden Erscheinungen ist, wie sich zeigen wird, für die Chemie und Biologie von grosser Wichtigkeit geworden.

Der englische Militärarzt Blagden beobachtete 1788, dass der Gefrierpunkt einer Lösung niedriger liegt, als der des reinen Lösungsmittels. So erstarrt z. B. eine Lösung von Zucker in Wasser nicht bei 0°, der Gefriertemperatur des reinen Wassers, sondern bei einer tiefer liegenden Temperatur.

Ehe wir auf die Erscheinungen, welche mit dieser Tatsache zusammenhängen, näher eingehen, müssen wir darauf hinweisen, dass es Fälle gibt, wo die eben genannte Regel von Blagden nicht gilt, d. h. es sind viele Fälle bekannt, wo die Gefriertemperatur des Lösungsmittels durch Auflösen eines Stoffes nicht verändert wird. So haben z. B. sehr viele Metalle, wie Platin, Gold, Silber usw. die Eigenschaft, dass sie sich unter bestimmten Verhältnissen in Wasser lösen. Diese Lösungen haben denselben Gefrierpunkt wie reines Wasser. Handelt es sich z. B. um die Herstellung einer wässerigen Platinlösung, so führt folgender Weg zum Ziel.

In eine mit Eis gekühlte Glasschale (Fig. 13) von etwa 50—100 ccm Inhalt gibt man reines destilliertes Wasser. Alsdann bringt man zwei starke Platindrähte, welche mit einer elektrischen Leitung verbunden sind, in die in der Figur dargestellte Lage. Man stellt nun[1]) zwischen ihren Spitzen, 1—2 cm unterhalb des Wasserspiegels, Kurzschluss her und entfernt die Spitzen alsdann langsam etwa 1—2 mm voneinander, wobei sich ein kleiner Lichtbogen herstellt. Solange dieser Lichtbogen

Fig. 13.

ruhig zischt, sieht man das Platin in tiefbraunen Wolken aus dem Platindraht herausschiessen (elektrische Zerstäubung) und sich in der Flüssigkeit verbreiten. Hat sich das Wasser in der Schale in eine tiefdunkle Flüssigkeit verwandelt, so unterbricht man den Versuch und entfernt durch Filtrieren die gröbern Platinkörner, welche manchmal von dem Drahte abgeschleudert werden. Die so entstandene Platinlösung nennt man eine Pseudolösung. Wie oben gesagt, unterscheidet

[1]) Die erforderliche Spannung beträgt etwa 70 Volt, die Stromstärke, ist, je nach der Dicke der Platindrähte, auf 5—10 Ampère einzustellen.

sie sich von den wahren Lösungen, wie z. B. Rohrzucker sie liefert, dadurch, dass ihr Gefrierpunkt derselbe ist, wie der des reinen Lösungsmittels: unsere Platin-Pseudolösung gefriert bei 0°.

Ein zweiter wichtiger Unterschied zwischen den wahren und den Pseudolösungen ergibt sich aus folgendem Versuch: wir schliessen einen an beiden Seiten offenen Glaszylinder mittels eines übergebundenen Stücks Pergamentpapiers an einer Seite ab und tauchen ihn in ein Gefäss, welches mit Wasser gefüllt ist. Giesst man nun in den inneren Zylinder eine wässerige Zuckerlösung und überlässt den Apparat (Fig. 14; man nennt ihn einen Dialysator) sich selbst, so findet man nach einiger Zeit, dass der Zucker durch die Pergamentmembran in die äussere Flüssigkeit übergetreten ist: die Membran ist also durchlässig für den gelösten Zucker.

Fig. 14.

Bringt man statt der Zuckerlösung eine Pseudolösung, z. B. die oben beschriebene Platin-Pseudolösung, sog. Bredigsche Lösung, in den Glaszylinder, so befindet sich das Platin auch nach längerer Zeit an der inneren Seite der Membran, d. h. es stellt sich heraus, dass sie für das in der Pseudolösung vorhandene Platin nicht durchlässig ist.

Auf Grund dieses Verhaltens gegen eine Pergament- oder tierische Membran unterscheidet man zwei grosse Gruppen von Stoffen: solche, die in Lösung durch eine Membran hindurchzugehen vermögen, welche sich also dem Zucker ähnlich verhalten, der Kristalle zu liefern vermag, nennt man Kristalloide, die anderen, die, wie Leim (colla), die Membran nicht zu durchdringen vermögen, nennt man Kolloide. Wir können unsere Platin-Pseudolösung also eine kolloidale Platinlösung nennen. Auch der Name Platinsol ist für sie im Gebrauch.

Ohne hier weiter auf die interessanten Eigenschaften dieser kolloidalen oder Pseudolösungen einzugehen, sei nur bemerkt, dass das in einer solchen Lösung aufgelöst vorhandene Metall durch Erwärmung leicht ausfällt (ausflockt), und dass auch der Zusatz von Lösungen gewisser Stoffe diese Ausflockung hervorzurufen imstande ist. In Anbe-

tracht der wichtigen Rolle, welche den kolloidalen Lösungen in der Natur zukommt, werden wir noch mehrfach Gelegenheit nehmen, auf dieselben zurückzukommen.

Wenden wir uns nun wieder den Lösungen zu, deren Gefriertemperatur niedriger liegt, als die des reinen Lösungsmittels, und fassen wir speziell die verdünnten Lösungen ins Auge, so werden wir alsbald ein einfaches Gesetz kennen lernen, das die hierbei auftretenden Erscheinungen beherrscht.

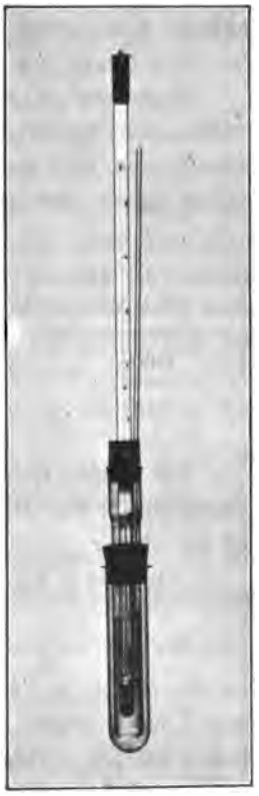


Fig. 15.

Da es sich bei der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung verdünnter Lösungen, das ist die Herabsetzung des Gefrierpunktes des reinen Lösungsmittels durch Auflösen anderer Stoffe in demselben, um die Ermittlung nur geringer Temperaturdifferenzen handelt, sind spezielle Vorrichtungen für derartige Messungen im Gebrauch.

Man verwendet dabei den sog. Beckmannschen Apparat. Eine einfache Form desselben zeigt uns Fig. 15. In ein Glasrohr bringt man die zu untersuchende Lösung, und in diese taucht man ein Thermometer ein, welches noch Tausendstelgrade zu schätzen gestattet. Das Rohr ist mit einem doppeltdurchbohrten Pfropfen verschlossen, welcher das Thermometer und einen starken, am unteren Ende ringförmig gebogenen Platindraht durchlässt, der als Rührer dient. Dieses reagensglasförmige Glasrohr befestigt man mit Hilfe eines grossen Stopfens in einem zweiten, etwas weiteren Glasrohr, so dass sich zwischen beiden eine Luftschicht befindet. Alsdann taucht man das äussere Rohr in eine Kältemischung, deren Temperatur etwas tiefer liegt, als der vermutete Gefrierpunkt der zu untersuchenden Lösung. Dabei dient die Luftschicht zwischen den beiden Gefässen dazu, den Wärmeaustausch zwischen innerem Rohr und Umgebung möglichst gleichmässig zu gestalten. Rührt man die Lösung mit dem Platinrührer fortwährend durch und wendet dabei einige kleine Kunstgriffe an, auf die wir hier nicht näher eingehen wollen, so lässt sich der Gefrierpunkt der Lösung leicht auf ein Hundertstelgrad genau bestimmen. Wiederholt man den nämlichen Versuch mit dem reinen Lösungsmittel, so

ist der Unterschied zwischen den beiden so gefundenen Gefriertemperaturen die gesuchte Gefrierpunktserniedrigung.

Werden auf gleiche Weise die Gefrierpunkte von Lösungen verschiedener Stoffe bestimmt, so findet man, wie schon Blagden festgestellt hat, dass jedesmal die Gefrierpunktserniedrigung der Konzentration des gelösten Stoffes proportional ist. Dabei verstehen wir unter Konzentration die Anzahl Mole gelösten Stoffes in 100 g des benutzten Lösungsmittels, d. h., wenn sich in 100 g Lösungsmittel ein Mol gelösten Stoffs befindet, setzen wir seine Konzentration gleich eins.

Nachstehende Tabelle enthält die Daten, welche ein Versuch mit verdünnten wässerigen Alkohollösungen ergab. Wir wollen noch vorausschicken, dass Analyse und Dampfdichtebestimmung des Alkohols ergeben haben, dass sein Molargewicht gleich 46·06 ist.

Gewicht des Alkohols in 100 g Wasser	Anzahl Mole Alkohol in 100 g Wasser (m)	Beobachtete Gefrierpunktserniedrigung (Δ)	$K = \frac{\Delta}{m}$
0·6098	0·01324	0·2432	18·4
0·3247	0·00705	0·1307	18·5
0·1676	0·00364	0·0685	18·8

Die zweite Kolumne erhalten wir, indem wir die Zahlenwerte der ersten durch das Molekulargewicht des Alkohols (46·06) dividieren; es ist ja:

$$0{\cdot}6098\,\text{g Alkohol} = \frac{0{\cdot}6098}{46{\cdot}06} = 0{\cdot}01324 \text{ Mole Alkohol usw.}$$

In der vierten Kolumne ist ein Wert $K = \frac{\Delta}{m}$ angegeben, das ist die (fiktive) Erniedrigung des Gefrierpunktes des Wassers, welche eine Lösung zeigen würde, falls in ihr pro 100 g Wasser 1 Mol des gelösten Stoffes vorhanden wäre. Diese Zahl K nennt man die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Wassers.

Bestimmt man nun für andere Stoffe, z. B. Rohrzucker, gleichfalls die Erniedrigung des Gefrierpunkts, welche sie hervorrufen würden, falls man in 100 g Wasser 1 Mol derselben löst, so findet man immer wieder für K denselben Wert. Als Mittel von vielen Versuchen, welche mit wässerigen Lösungen sehr verschiedener Stoffe ausgeführt worden sind, hat sich K gleich 18·6 ergeben.

Die Bedeutung dieser Zahl ist nun, dass, falls man ein Mol eines beliebigen Stoffes[1]) in 100 g Wasser lösen würde, die Gefrierpunkts-

[1]) Die Abweichungen von dieser Regel werden wir später besprechen.

erniedrigung dieser Lösung 18·6° sein würde, d. h. also, dass sie statt bei 0°, der Gefriertemperatur des reinen Wassers, bei — 18·6° gefrieren würde. Für jedes Lösungsmittel lässt sich in ähnlicher Weise ein bestimmter Wert seiner molekularen Gefrierpunktserniedrigung (K) angeben.

Der grosse Wert der geschilderten Methode zur Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung von Lösungen liegt nun darin, dass es durch Anwendung derselben möglich ist, auch das Molargewicht der Stoffe zu bestimmen, welche sich nicht ohne Zersetzung vergasen lassen, deren Dampfdichte also nicht nach dem früher besprochenen Victor Meyerschen Verfahren (S. 30) ermittelt werden kann. So lässt sich z. B. die Dampfdichte des Rohrzuckers nicht bestimmen, da er sich nicht ohne Zersetzung vergasen lässt. Durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung seiner wässerigen Lösung können wir aber zum Ziele gelangen.

Wir wissen, dass ein Mol Rohrzucker, in 100 g Wasser gelöst, den Gefrierpunkt desselben um 18·6° herabsetzt. Lösen wir nun eine gewisse Menge Rohrzucker, z. B. 4·4657 g in 100 g Wasser, und finden wir die Gefrierpunktserniedrigung dieser Lösung durch den Versuch gleich 0·245°, so können wir sagen:

$$4{\cdot}4657\text{ g Rohrzucker entsprechen } \frac{4{\cdot}4657}{M} \text{ Molen Rohrzucker,}$$

wenn M das unbekannte Molargewicht des Rohrzuckers ist. Da nun 1 Mol Rohrzucker eine Erniedrigung von 18·6° geben würde, müssen $\frac{4{\cdot}4657}{M}$ Mole Rohrzucker eine Erniedrigung von $\frac{4{\cdot}4657}{M} \times 18{\cdot}6°$ geben; dieser Wert wurde durch den Versuch zu 0·245° gefunden.

Demnach ist:

$$\frac{4{\cdot}4657}{M} \times 18{\cdot}6 = 0{\cdot}245, \quad \text{also} \quad M = \frac{4{\cdot}4657 \times 18{\cdot}6}{0{\cdot}245} = 339.$$

Das gesuchte Molargewicht des Rohrzuckers ist demnach 339. Da nun ferner die Analyse dieser Verbindung zur Formel:

$$(C_{12}H_{22}O_{11})_n, \text{ und da } C_{12}H_{22}O_{11}$$

auf ein Molargewicht 342·22 führt, ist, in Anbetracht des Ergebnisses der Gefrierpunktsbestimmung, $n = 1$ zu setzen, und die Formel tatsächlich $C_{12}H_{22}O_{11}$ zu schreiben.

Die Temperatur, bei welcher reines Wasser bei normalem Barometerstand (760 mm) siedet, ist bekanntlich als Hundertpunkt der Temperaturskala von Celsius angenommen worden.

Ist das Wasser nicht rein, sondern sind darin Stoffe gelöst vorhanden, so liegt die Siedetemperatur höher als die des reinen Wassers, der Siedepunkt steigt, und zwar, wenn es sich um verdünnte Lösungen handelt, gleichfalls proportional der Konzentration des gelösten Stoffes. Wir finden hier ganz analoge Verhältnisse wie beim Gefrierpunkt, und dementsprechend ist es auch möglich, aus der Siedepunktserhöhung einer Lösung das Molargewicht des gelösten Stoffes abzuleiten.

Vierte Vorlesung.

Wir haben in unserer vorigen Vorlesung bereits kurz darauf hingewiesen (siehe Fussnote S. 42), dass die Regel: Auflösung eines Mols eines beliebigen Stoffes in 100 g Wasser setzt den Gefrierpunkt desselben um 18·6° herab, in gewissen Fällen nicht gültig ist. Wir wollen jetzt auf diese Ausnahmen näher eingehen. Wie sich alsbald zeigen wird, umfassen sie ein weites und wichtiges Gebiet der Chemie.

Wir stellen zunächst folgenden Versuch an:

In 100 g Wasser lösen wir 0·682 g Kochsalz, eine Verbindung der Elemente Natrium und Chlor, welche dementsprechend mit dem Namen Chlornatrium und mit der Formel *NaCl* bezeichnet wird. Ihr Molargewicht ist, wie sich aus der Tabelle auf S. 26 ergibt, 58·5.

Bestimmen wir die Gefrierpunktserniedrigung dieser Lösung, so finden wir dafür 0·424°; die Gefrierpunktserniedrigung, welche 1 Mol Kochsalz hervorrufen würde, wenn es in 100 g Wasser gelöst wäre, betrüge also:

$$\frac{58{\cdot}5}{0{\cdot}682} \times 0{\cdot}424 = 36{\cdot}3°.$$

Da nun aber nach unseren früheren Darlegungen ein Mol eines beliebigen Stoffes, in 100 g Wasser gelöst, eine Erniedrigung von 18·6° hervorrufen muss, weist die aus dem Versuch mit unserer Kochsalzlösung abzuleitende molekulare Gefrierpunktserniedrigung von 36·3° darauf hin, dass sich nicht 1 Mol, sondern $\frac{36{\cdot}3}{18{\cdot}6} = 1{\cdot}95$ Mole in den benutzten 100 g Wasser befinden.

Wir haben zur Erklärung dieser auffälligen Erscheinung also zu fragen: sind denn auch Gründe vorhanden, die die Annahme gestatten, dass bei der Auflösung von einer Molekel Kochsalz in 100 g Wasser ein Vorgang stattfindet, welcher dazu führt, dass die entstandene Lösung sich verhält, als ob darin mehr als eine Molekel dieses Salzes gelöst worden wäre?

Diese Frage lässt sich nun dahin beantworten, dass derartige Gründe tatsächlich vorhanden sind. Die nähere Untersuchung, auf deren Einzelheiten hier nicht eingegangen werden kann, hat gelehrt, dass beim Auflösen des festen Kochsalzes in Wasser ein Teil der Molekeln *NaCl*

in seine Bestandteile, Natrium und Chlor, zerfällt. Gleichzeitig beladen sie sich mit einer bestimmten Elektrizitätsmenge. Diese so entstehenden, mit einer bestimmten Menge Elektrizität beladenen Teilmolekeln nennt man Ionen. Dementsprechend sagt man: wenn Chlornatrium in Wasser gelöst wird, zerfällt es teilweise in Natriumionen und Chlorionen. Dabei ist zu bemerken, dass jedes Natriumion mit einer bestimmten Menge positiver, jedes Chlorion mit einer gleichgrossen Menge negativer Elektrizität beladen ist. Schematisch stellt man diesen Zerfall so dar:

$$NaCl = Na^{\cdot} + Cl',$$

indem man die positiven Ionen (Kationen) durch das Zeichen $^{\cdot}$, die negativen (Anionen) durch $'$ andeutet.

Ein ähnlicher Zerfall findet beim Schmelzen gewisser Stoffe statt.

Chemische Verbindungen (wie z. B. *NaCl*), welche im geschmolzenen oder gelösten Zustande Ionen zu liefern vermögen, nennt man Elektrolyte.

Den Zerfall eines Stoffes in einfachere Stoffe nennt man eine Dissoziation, und man spricht in dem hier geschilderten Falle von elektrolytischer Dissoziation, zur Unterscheidung dieser Art Dissoziation von einer anderen, welche wir noch besprechen werden. Man sagt dementsprechend: wenn festes Chlornatrium in Wasser gelöst wird, tritt elektrolytische Dissoziation ein.

Tritt das positiv geladene Natriumion mit dem (gleichstark) negativ geladenen Chlorion wieder zusammen, so gleichen sich die gleichgrosse positive und negative Ladung aus, und es entsteht wiederum eine neutrale (nicht elektrisch geladene) Molekel *NaCl*.

Nicht immer findet der Zerfall einer Molekel eines Stoffes in einfache Ionen, wie $Na^{\cdot}$ und Cl' statt. Einer der Bestandteile kann auch zusammengesetzt sein. So werden wir später z. B. ein Anion OH' kennen lernen, welches den Namen Hydroxylion trägt.

Die Fähigkeit des Wassers, bzw. eines anderen Lösungsmittels, einen Stoff in seine Ionen zu zerlegen, nennt man die dissoziierende Kraft desselben. Diese Fähigkeit ist für verschiedene Lösungsmittel eine sehr verschiedene. Das Wasser hat von den bisher in dieser Richtung untersuchten Stoffen wohl nahezu die grösste dissoziierende Kraft. Welchen besonderen Eigenschaften es dieses Verhalten verdankt, ist noch nicht sicher festgestellt worden.

Untersuchungen, die dem Gebiete der sog. physikalischen oder allgemeinen Chemie angehören, haben nun gelehrt, dass, wenn eine wässerige Chlornatriumlösung mässig verdünnt ist, sich darin neutrale (d. h.

nicht-dissoziierte) Molekeln *NaCl*, neben Natrium- und Chlorionen befinden. Wird durch Wasserzusatz die Verdünnung vergrössert, so wird die Zahl der nicht in Ionen zerfallenen Molekeln stets geringer, bis endlich, bei sehr hoher Verdünnung, sämtliche Molekeln in ihre Ionen zerfallen sind, so dass die Lösung dann ausschliesslich *Na*-Ionen und *Cl*-Ionen enthält, und nicht mehr undissoziiertes *NaCl*.

Um falschen Vorstellungen vorzubeugen, werde hier der grosse Unterschied zwischen Ionen und Atomen nachdrücklich betont.

Die Ionen eines Elements unterscheiden sich nicht nur in ihren Eigenschaften gänzlich von Atomen, sondern auch durch die Tatsache, dass Ionen nur paarweise vorkommen können. Ferner ist z. B. das elementare Chlor im gewöhnlichen Zustande ein grüngefärbtes Gas mit eigentümlichem Geruch, während das Chlorion, das sich durch seine elektrische Ladung schon von elementarem Chlor unterscheidet, weder Farbe, noch Geruch besitzt und nicht im Gaszustand, sondern nur in Lösung vorkommt.

Ähnliche, recht beträchtliche Unterschiede lassen sich, wie wir später sehen werden, stets zwischen den Ionen und den betreffenden Elementen im gewöhnlichen Zustand nachweisen.

Ferner sei darauf hingewiesen, dass den Ionen ganz bestimmte Eigenschaften zukommen, unabhängig davon, neben welchen anderen Ionen sie in der Lösung vorhanden sind. Ob sich also in einer Lösung Chlorion neben Wasserstoffion oder neben Natriumion befindet, die Eigenschaften des Chlorions bleiben unverändert dieselben, werden von den Eigenschaften anderer, gleichzeitig vorhandener Ionen nicht beeinflusst.

Hieraus können wir nun den Schluss ziehen, dass die Eigenschaften einer verdünnten wässerigen Lösung eines gänzlich in seine Ionen zerfallenen Stoffes (eines völlig dissoziierten Stoffes) sich als die Summe der Eigenschaften der in der Lösung vorhandenen Ionen darstellt. Eine verdünnte Chlornatriumlösung wird demnach sowohl die Eigenschaften des Chlorions, wie die des Natriumions besitzen. Dass dem tatsächlich so ist, werden wir später sehen.

Mit Hilfe dieser Theorie der elektrolytischen Dissoziation, welche also annimmt, dass ein Teil der Molekeln der Elektrolyte in wässeriger Lösung in ihre Ionen zerfallen ist, und dass dieser Zerfall mit der Verdünnung zunimmt, so dass in sehr hohen Verdünnungen ausschliesslich die betreffenden Ionen der Elektrolyte in der Lösung vorhanden sind (Arrhenius 1887), lässt sich nun die früher beim Kochsalz beschriebene Erscheinung der anomalen Gefrierpunktserniedrigung in ein-

facher Weise deuten. Sind nämlich Ionen als selbständige Teile zu betrachten, welche sich ebenso wie die Molekeln beim Zustandekommen der Gefrierpunktserniedrigung beteiligen, so sind in unserem Versuch von S. 45, wo wir in 100 g Wasser 0·682 g $NaCl$ lösten, nicht ohne weiteres $\frac{0{\cdot}682}{58{\cdot}5}$ Mole $NaCl$ zugegen; wir haben vielmehr, da ein Teil der Molekeln in die Ionen $Na^{\cdot}$ und Cl' zerfallen ist, mit einer grösseren Zahl selbständiger Teile (Molekeln + Ionen) zu rechnen, welche dementsprechend eine grössere Gefrierpunktserniedrigung hervorrufen wird, als wenn der Zerfall nicht stattgefunden hätte.

Infolge elektrolytischer Dissoziation des gelösten Chlornatriums befinden sich in den angewendeten 100 g Wasser 1·95 mal (S. 45) soviel Teile (Molekeln + Ionen), als wenn diese Dissoziation nicht stattgefunden hätte. Wäre der Zerfall sämtlicher Molekeln in die betreffenden Ionen eingetreten (was bei fortgesetzter Verdünnung endlich der Fall sein würde), so würden wir, da jede Molekel $NaCl$ imstande ist, zwei Ionen zu liefern, in diesem Falle die Zahl 2 statt 1·95 finden.

Unser Versuch beweist uns also auch, dass in der $NaCl$-Lösung nicht ausschliesslich Ionen, sondern auch undissoziierte Molekeln vorhanden waren.

Der Zerfall in Ionen tritt nun nicht allein ein, wenn es sich, wie im bis dahin erörterten Falle, um die Lösung eines festen Elektrolyten, wie $NaCl$, handelt, sondern gleichfalls, wenn gasförmige oder flüssige Elektrolyte aufgelöst werden.

Wenn die Elemente Wasserstoff und Chlor sich vereinigen, so entsteht eine farblose, gasförmige Verbindung, welcher die Formel HCl zukommt, und die man Chlorwasserstoff nennt. Wird dieses Gas mit Wasser in Berührung gebracht, so löst es sich darin leicht auf, und auch hier tritt bei der Auflösung ein teilweiser Zerfall der Molekeln HCl in Wasserstoffionen und Chlorionen ($HCl = H^{\cdot} + Cl'$) ein. Ist die Lösung sehr verdünnt, so sind sämtliche Molekeln in Ionen zerfallen, und dementsprechend enthält dann die Lösung ausschliesslich Wasserstoffionen und Chlorionen.

Die wässerige Chlorwasserstofflösung schmeckt sauer: man bezeichnet sie daher mit dem Namen Chlorwasserstoff*säure* oder auch Salzsäure. Sie ist ein Beispiel aus einer sehr wichtigen Gruppe von Stoffen, welche wie sie die Eigenschaft besitzen, in wässeriger Lösung sauer zu schmecken, und welche wir unter dem Namen *Säuren* zusammenfassen.

Diese Säuren zeigen nun in wässeriger Lösung ausser dem sauren Geschmack noch einige andere charakteristische Eigenschaften. Sie

röten Lackmus, einen blauen Farbstoff, und entwickeln, mit Magnesium oder Zink in Berührung gebracht, gasförmigen Wasserstoff. Überlegt man sich, dass den Säuren selbst, im reinen Zustande, wie z. B. dem wasserfreien flüssigen Chlorwasserstoff, diese Eigenschaften nicht zukommen, so sieht man leicht ein, dass sie dieselben infolge des Lösungsvorganges erworben haben müssen. Da aber beim Lösen nichts anderes als der Zerfall in Ionen stattfindet, haben wir zu schliessen, dass einem oder mehreren der entstandenen Ionen die neu erworbenen Eigenschaften zukommen; es könnte ja im Falle der Salzsäure der saure Geschmack dem Wasserstoffion, dem Chlorion, oder beiden zuzuschreiben sein.

Denken wir uns nun eine verdünnte Chlornatriumlösung und eine solche von Chlorwasserstoffsäure, welche in gleichen Volumina dieselbe Anzahl Chlorionen enthalten, so besteht der Unterschied zwischen den beiden Lösungen darin, dass die eine neben Chlorionen noch Natriumionen, die andere noch Wasserstoffionen enthält. Der Unterschied im Geschmack, im allgemeinen in den Eigenschaften dieser Lösungen, ist somit auf die Verschiedenheit der Eigenschaften der Natrium- und der Wasserstoffionen zurückzuführen.

Nun besitzt eine Salzsäurelösung noch einen ausgeprägt sauren Geschmack bei einer Verdünnung, bei welcher eine Chlornatriumlösung, die, wie wir annahmen, gleichviel Chlorionen im gleichen Volumen enthält, bereits ganz geschmacklos ist. Wir müssen hieraus schliessen, dass der saure Geschmack der Salzsäurelösung durch die Wasserstoffionen verursacht wird, dass diesen selbst somit ein saurer Geschmack zukommt.

Da sich weiter, wie wir soeben sagten, aus allen Säuren Wasserstoff entwickeln lässt, und da sie in wässeriger Lösung alle sauer schmecken, so können wir sagen, dass ganz allgemein, unabhängig von den Bestandteilen, welche ausser Wasserstoff noch in den Säuren vorhanden sind, in allen wässerigen Säurelösungen Wasserstoffionen zugegen sind.

Der chemische Sprachgebrauch unterscheidet nun zwischen starken und schwachen Säuren. So nennt man z. B. die Salzsäure eine starke Säure, die Essigsäure, welche dem Essig seinen sauren Geschmack verleiht, eine schwache Säure. Da die sauren Eigenschaften der wässerigen Lösung einer Säure den darin vorkommenden Wasserstoffionen zuzuschreiben sind, so liegt es auf der Hand, dass eine wässerige Säurelösung stärker oder schwächer sein wird, je nachdem sie mehr oder weniger Wasserstoffionen in der Volumeneinheit enthält. Stellen wir uns von verschiedenen Säuren Lösungen her, welche alle dieselbe Anzahl Mole

Säure pro Liter enthalten, so wird die Anzahl Wasserstoffionen in einem bestimmten Volumen dieser Lösungen grösser sein bei den Säuren, welche stark dissoziiert sind, sie wird kleiner sein bei den Säuren, deren Dissoziation eine geringere ist. Starke Säuren sind also stärker dissoziiert als schwache.

Handelt es sich um die Beurteilung der Stärke verschiedener Säuren, so hat man solche Lösungen dieser Säuren untereinander zu vergleichen, welche dieselbe Anzahl Mole im selben Volumen enthalten.

Bringt man in die wässerigen Lösungen zweier verschiedenen Säuren, z. B. Salzsäure und Essigsäure, welche pro Liter dieselbe Anzahl Mole Säure enthalten, gleich grosse Mengen Magnesium oder Zink (S. 49), so werden in der Lösung die vorhandenen Wasserstoffionen durch das Metall ersetzt; dabei gibt das Wasserstoffion seine Ladung an das Metall ab. Letzteres geht also in den Ionenzustand über (denn Ion ist ja gleich Atom plus elektrischer Ladung), während der Wasserstoff den Ionenzustand verlässt und gasförmig entweicht. Je grösser die Anzahl Wasserstoffionen in der Volumeneinheit der betreffenden Säurelösung ist, das heisst, je stärker die Säure ist, um so grösser wird die Menge Wasserstoff sein, welche sich in der Zeiteinheit entwickelt.

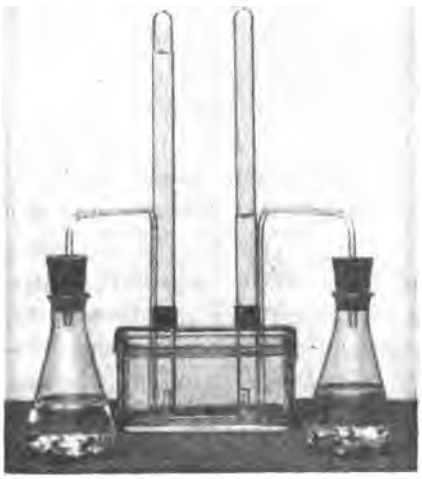


Fig. 16.

In Fig. 16 denken wir uns in dem rechtsstehenden Kölbchen Salzsäure, in dem linksstehenden Essigsäure von derselben Konzentration. In beiden Kölbchen befindet sich die nämliche Menge Zink. Wie die Figur angibt, entwickelt sich aus der Salzsäure, ihren „stärkeren" Eigenschaften entsprechend in der gleichen Zeit ein grösseres Volumen Wasserstoff als aus der „schwächeren" Essigsäure.

Ganz ähnliche Betrachtungen führen uns zum Verständnis der Eigenschaften einer anderen sehr wichtigen Klasse von Stoffen, den sog. Basen, mit welchen wir uns jetzt beschäftigen wollen.

Bringt man etwas Natrium, ein Metall, dessen Eigenschaften wir später studieren werden, in Wasser, so tritt eine starke Gasentwicklung ein, zuweilen unter Feuererscheinung; das Metall verschwindet, und das

Wasser erlangt wesentlich andere Eigenschaften. Die nähere Untersuchung hat ergeben, dass sich eine Verbindung, das sog. Natriumhydroxyd gebildet hat, welchem die Formel $NaOH$ zukommt; sie hat sich in dem Wasser aufgelöst und ist dabei gleichzeitig in ihre Ionen Natriumion und Hydroxylion zerfallen. Diesen Zerfall können wir durch das Schema:

$$NaOH = Na^{\cdot} + OH'$$

zum Ausdruck bringen.

Fast alle Metalle können ähnliche Verbindungen bilden, die neben Metallion Hydroxylion enthalten: man nennt sie Basen, und Natriumhydroxyd ist also eine Base.

Die wässerigen Lösungen dieser Basen besitzen nun alle, ganz unabhängig von den Metallionen, welche darin vorkommen, einen eigentümlichen, seifenartigen Geschmack; sie geben dem Lackmus, welcher zuvor durch Wasserstoffionen gerötet wurde, die ursprüngliche blaue Farbe wieder zurück, heben also deren Wirkung auf, neutralisieren sie. Entsprechende Betrachtungen, wie die soeben bei den Säuren angestellten, führen zu dem Schluss, dass es die Hydroxylionen der Basen sind, welche den Lösungen diesen Geschmack und die Fähigkeit erteilen, die Wirkung der Wasserstoffionen zu neutralisieren.

Löst man ein Mol verschiedener Basen in gleichen Volumina Wasser auf, so wird, je nach dem, wie gross die elektrolytische Dissoziation der Basen ist, in demselben Volumen Lösung eine grössere oder geringere Anzahl Hydroxylionen zugegen sein. Da diese die charakteristischen Wirkungen der Basen hervorrufen, wird deren „Stärke" von der Anzahl Hydroxylionen abhängen, welche sich in der Volumeneinheit der Lösung befinden.

Betrachten wir nun den chemischen Vorgang, welcher sich beim Zusammenbringen einer Säure und einer Base abspielt. Wir nannten ihn Neutralisation. In dem Falle, wo es sich um die Einwirkung von Salzsäure auf die Base des Natriums, auf Natriumhydroxyd handelt, lässt er sich durch folgende Gleichung zum Ausdruck bringen:

$$HCl + NaOH = H_2O + NaCl.$$

Beachtet man, dass der Vorgang in wässeriger Lösung verläuft, und dass in diesem Falle Säure wie Base in ihre Ionen, $H^{\cdot}$ und Cl', bzw. $Na^{\cdot}$ und OH' gespalten sind, so lässt sich die Gleichung zweckmässiger in folgende Form bringen:

$$H^{\cdot}Cl' + Na^{\cdot}OH' = Na^{\cdot}Cl' + H_2O$$

Salzsäure + Natriumhydroxyd = Chlornatrium + Wasser.

Dabei ist zu bemerken, dass wir vorderhand das gebildete Wasser als neutralen, nicht dissoziierten Stoff betrachten können, was durch die nicht in Ionen geschriebene Formel H_2O zum Ausdruck gebracht werden mag. Wir kommen hierauf später noch zurück.

Das entstandene Chlornatrium, $Na\,Cl$, können wir als eine Säure, entsprechend $H\,Cl$, betrachten, in welcher der Wasserstoff durch Metall ersetzt worden ist: einen solchen Stoff, also eine Säure, in welcher der Wasserstoff durch Metall ersetzt worden ist, nennt man ein Salz. Da sich nun alle Säuren und Basen bei ihrem Zusammentreffen verhalten, wie hier für den einen Spezialfall beschrieben wurde, können wir ganz allgemein schreiben:

$$\text{Säure} + \text{Base} = \text{Salz} + \text{Wasser}.$$

Die Zahl der Säuren und Basen, somit a fortiori die Zahl der Salze, welche sich aus diesen bilden können, ist eine überaus grosse: wir werden deshalb in unseren Vorlesungen nur diejenigen dieser Verbindungen besprechen, deren Anwendung im täglichen Leben oder im Laboratorium für unsere speziellen Zwecke von Bedeutung ist.

Wie bei jeder Verbindung, so gehen auch bei der Salzbildung die Eigenschaften der Stoffe, welche sich dabei beteiligen, verloren. Während die Säurelösung einen sauren Geschmack zeigt, die Baselösung einen seifenartigen, besitzt die gebildete Salzlösung diese Eigenschaften nicht mehr; sie sind mit den Wasserstoff- und Hydroxylionen verschwunden, welche sich zu Wasser umgesetzt haben. Die Lösung hat einen ganz anderen Geschmack erhalten, den wir mit „salzig" bezeichnen. Sie besitzt die Eigenschaften der darin vorhandenen Ionen, und diese sind ja zum Teil andere, als die der Säure-, bzw. Baselösung.

Der grosse Nutzen chemischer Gleichungen, welchen wir bereits oben auseinandergesetzt haben, tritt auch hier, beim Neutralisierungsvorgang, wieder zutage, wie sich aus dem Folgenden zeigen wird.

Es handle sich z. B. darum, festzustellen, wieviel Gramm Salzsäure pro Liter einer gegebenen Lösung vorhanden sind; eine Frage, welche sehr häufig vorkommt. So sei daran erinnert, dass verdünnte Salzsäure von bestimmtem Gehalt häufig als Heilmittel verschrieben wird.

Unsere Gleichung:

$$HCl + NaOH = H_2O + NaCl$$

sagt aus (S. 26), dass $(1{\cdot}01 + 35{\cdot}45 =)$ 36·46 Gewichtsteile Salzsäure sich mit $(23{\cdot}05 + 16 + 1{\cdot}01 =)$ 40·06 Gewichtsteilen Natriumhydroxyd zu $(23{\cdot}05 + 35{\cdot}45 =)$ 58.5 Gewichtsteilen Chlornatrium umsetzen.

Lösen wir nun 36·46 Gewichtsteile Salzsäure in so viel Wasser auf,

dass die entstehende Lösung bei 15° das Volumen von einem Liter einnimmt, und bereiten wir eine Lösung von Natriumhydroxyd, welche bei derselben Temperatur 40·06 Gewichtsteile dieser Base im Liter enthält, so würde, falls man je 1 Liter der ersten und der zweiten Lösung zusammengösse, eine Lösung entstehen, welche weder Salzsäure, noch Natron enthielte, sondern nur Chlornatrium. Die ursprünglich vorhandene Säure (36·46 Gewichtsteile) wird ja gerade durch die zugesetzte Menge Base (40·06 Gewichtsteile) umgesetzt (neutralisiert).

Nehmen wir statt eines Liters Säurelösung ein halbes Liter, so enthält es $^1/_2 \times 36{\cdot}46$ Gewichtsteile Salzsäure und wird demnach zu seiner Neutralisation auch nur $^1/_2$ Liter der Lösung der Base (welche ja $^1/_2 \times 40{\cdot}06$ Gewichtsteile $NaOH$ enthält) nötig haben.

Infolge der gewählten Herstellungsweise der beiden Lösungen werden stets gleiche Raumteile derselben einander neutralisieren, da ja die in gleichen Raumteilen vorhandenen Gewichtsmengen Säure, bzw. Base, im Verhältnis 36·46 : 40·06 zueinander stehen, das ist in dem Verhältnis, nach welchen sie miteinander reagieren, sich gegenseitig neutralisieren: man nennt solche Mengen gleichwertig oder äquivalent.

Sind in einem Liter der Säurelösung 36·46 g Salzsäure vorhanden, so nennt man die Lösung normal; ist der n^{te} Teil dieser Salzsäuremenge im Liter aufgelöst, so nennt man die Lösung $\frac{1}{n}$ normal $\left(\frac{1}{n}N.\right)$.

Ist die Lösung der Base normal, die Säurelösung $^1/_{10}$ N, so werden nicht mehr gleiche Raumteile der Lösungen einander neutralisieren, sondern es wird jetzt, da die Säurelösung zehnmal so schwach ist wie die Lösung der Base, für ein bestimmtes Volumen der Natriumhydroxydlösung ein zehnmal grösseres Volumen Säurelösung nötig sein. Man kann dies auch so ausdrücken: die Normalität einer Lösung ist umgekehrt proportional der Anzahl Kubikzentimeter derselben, welche zur Neutralisation eines Kubikzentimeters einer anderen, jedoch normalen Lösung erforderlich ist.

Werden zur Neutralisation eines gewissen Volumens einer Säurelösung a ccm einer normalen Baselösung erfordert, so ergibt sich die Anzahl ccm (x) einer $\frac{1}{n}N.$ Baselösung, welche zur Neutralisation desselben Volumens der Säurelösung erfordert wird, aus dem Ansatz:

$$a : 1 = \frac{1}{n} : x,$$

$$x = \frac{a}{\frac{1}{n}} = na.$$

Nach diesen Darlegungen können wir uns der oben gestellten Frage wieder zuwenden: wieviel Gramm Chlorwasserstoffsäure sind in einer gegebenen Lösung pro Liter vorhanden[1])?

Wir bringen 46·06 g *NaOH*, welche auf einer Wage genau abgewogen wurden, in einen Literkolben (sog. Messkolben, Fig. 17) und füllen ihn, nachdem die Base sich gelöst hat, bis zu einem auf dem Halse angebrachten Strich mit Wasser. Der Kolben enthält dann genau 1000 ccm der Lösung. Nachdem wir den Inhalt des Kolbens einige Male tüchtig durchgeschüttelt haben, damit sich die Base gleichmässig im Wasser verteile, giessen wir einen Teil der Lösung in eine Bürette, Fig. 18; das ist eine am unteren Ende mit einem Glas- oder Quetschhahn versehene Glasröhre von etwa 50 ccm Inhalt, welche in Kubikzentimeter und Zehntelkubikzentimeter geteilt ist.

Fig. 17.

Nunmehr entnehmen wir der zu untersuchenden Salzsäurelösung ein bestimmtes Volumen, z. B. 25 ccm. Dieses geschieht mittels einer Pipette (Fig. 19), einem Glasrohr mit einer zylindrischen Erweiterung in der Mitte. Das untere Ende ist zu einer Spitze (Kapillarröhre) mit ca. $^1/_2$ bis 1 mm weiter Öffnung ausgezogen. Auf dem oberen Ende ist eine Marke so angebracht, dass die Pipette eine genau bestimmte Anzahl Kubikzentimeter Flüssigkeit (in unserem Falle 25) auslaufen lässt, wenn sie vorher genau bis zur Marke gefüllt war.

Die der Salzsäurelösung mit der Pipette entnommenen 25 ccm lassen wir in eine Porzellanschale auslaufen und setzen dann aus der Bürette so viel der Baselösung zu, bis die vorhandene Säure neutralisiert worden ist.

Wie lässt sich nun dieser Neutralisationspunkt erkennen?

Wir benutzen dazu die oben erwähnte Tatsache, dass dem durch

[1]) Die verschiedenen Manipulationen, welche zur experimentellen Beantwortung dieser Frage auszuführen sind, werden in den Lehr- und Handbüchern der quantitativen Analyse ausführlich beschrieben; hier können wir uns nur mit den Prinzipien der Methode befassen.

Säuren rot gefärbten Lackmus durch Basen seine ursprünglich blaue Farbe wieder zurückgegeben wird. Wir setzen nämlich der Säurelösung in der Schale einige Tropfen einer wässerigen Lackmuslösung zu: die Flüssigkeit färbt sich rot. Sodann lassen wir aus der Bürette unter beständigem Umrühren der Säurelösung so lange Natriumhydroxydlösung zufliessen, bis die rote Farbe eben verschwindet und der nächste

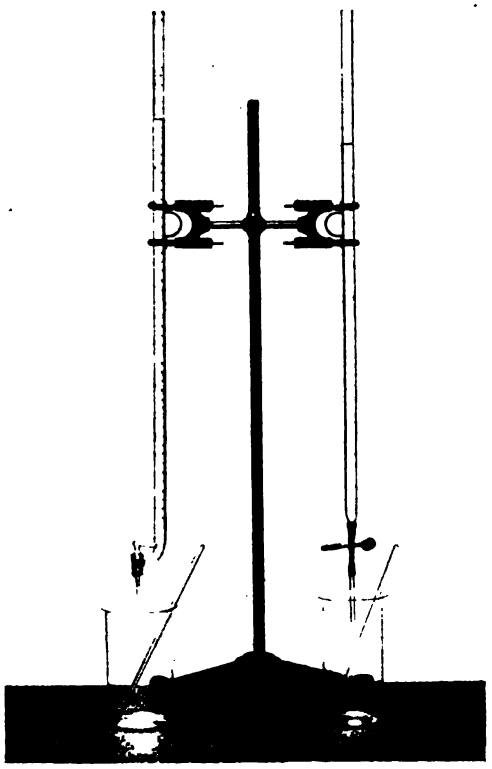


Fig. 18.

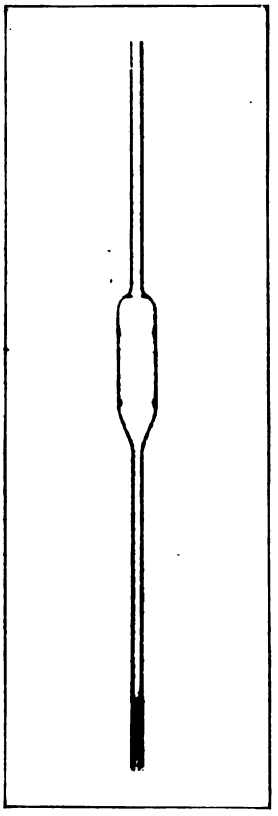


Fig. 19.

Tropfen Baselösung gerade den Umschlag in blau hervorruft. Wir können dann sagen, dass die vorhandene Säure gerade gebunden (neutralisiert) worden ist.

Man sagt: die Säurelösung ist mit der Base titriert, denn man nennt die beschriebene Operation titrieren. Da der Lackmus durch seinen Farbenumschlag das Ende der Neutralisation anzeigt, nennt man ihn den Indikator. Solcher Indikatoren gibt es viele.

Es sei in unserem Versuch die Blaufärbung eingetreten, nachdem 20·35 ccm Baselösung aus der Bürette verbraucht wurden.

Setzen wir die unbekannte Normalität der Säurelösung gleich n, so wissen wir, dass 25 ccm n normaler Säure neutralisiert wurden durch 20·35 ccm 1 *N.* Baselösung (die Baselösung enthält ja 46·06 g *NaOH* pro Liter, ist demnach 1 *N.*).

Die unbekannte Normalität der Säure ergibt sich nach dem oben Gesagten (S. 53) aus dem Ansatze:

$$25 : 20{\cdot}35 = 1 : n,$$

$$n = \frac{20{\cdot}35 \times 1}{25},$$

$$n = 0{\cdot}8140.$$

Die Bedeutung dieser Zahl ist nun die, dass unsere Salzsäurelösung, da sie 0·8140-normal ist, pro Liter 0·8410 Mole Salzsäure oder 0·8410 $\times$ 36·46 = 30·663 g Salzsäure enthält.

Es versteht sich von selbst, wenn wir eine Salzsäurelösung von bekannter Normalität hergestellt hätten, hätten wir die Normalität einer Natriumhydroxydlösung von unbekanntem Gehalt in ganz ähnlicher Weise ermitteln können.

Das beschriebene Verfahren, welches uns in den Stand setzt, die Gewichtsmenge eines Stoffes durch Messen von Volumina zu bestimmen, nennt man Massanalyse.

Da sich im allgemeinen Volumenmessungen viel schneller als Wägungen ausführen lassen, wird diese Art der chemischen Analyse sehr häufig benutzt. Wir werden später sehen, dass nicht allein die Salzsäure, bzw. das Natriumhydroxyd, sich in dieser Weise bestimmen lässt, sondern, dass auch andere Stoffe nach diesem Verfahren, welches man Azidimetrie, bzw. Alkalimetrie nennt, bestimmt werden können. Wir werden später noch auf einige Einzelheiten zurückzukommen haben.

Fünfte Vorlesung.

Als wir uns unter Zuhilfenahme des platinierten Bimssteins aus Knallgas Wasser herstellten, haben wir darauf hingewiesen, dass das Rohr, in welchem die Umwandlung stattfand, sich während der Reaktion erwärmte. Es hat sich nun herausgestellt, dass eine chemische Vereinigung sehr häufig von einer „Wärmetönung" begleitet ist, das heisst, dass dabei Wärme entwickelt, bzw. Wärme verbraucht wird. Findet Wärmeentwicklung statt, so nennt man die Wärmetönung positiv, der betreffende Vorgang heisst ein exothermischer; wird dagegen Wärme verbraucht, so nennt man die Wärmeentwicklung eine negative, der Vorgang wird endothermisch genannt. Es sind indes auch chemische Vorgänge bekannt, bei welchen die Wärmetönung gleich Null ist.

Wir wissen bereits (S. 33), dass beim Gefrieren des Wassers Wärme frei wird: diese Umwandlung ist exothermisch, während beim Schmelzen des Eises Wärme aufgenommen wird. Der Schmelzprozess verläuft demnach wie ein endothermischer.

Bei der Bildung des Wassers aus seinen Elementen wird, wie uns der Vorgang auf S. 13 gelehrt hat, Wärme frei: es ist dieses also ebenfalls ein exothermischer Vorgang.

Man nennt die Wärmetönung, welche auftritt, wenn sich ein Mol einer Verbindung aus ihren Bestandteilen bildet, die Bildungswärme der betreffenden Verbindung. Wir werden sie, wie alle kalorischen Grössen, von welchen fernerhin die Rede sein wird, stets in Grammkalorien (kal.) ausdrücken (S. 34).

Wenn man sagt: die Bildungswärme des Wassers ist 68360 kal., so bedeutet dies: wenn sich ein Mol Wasser (also 18·02 g) aus seinen Elementen (2·02 g gasförmiger Wasserstoff und 16 g gasförmiger Sauerstoff) bildet, werden bei diesem Vorgang 68360 kal. entwickelt.

Man kann diese Tatsache durch folgende Gleichung darstellen:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O + 2 \times 68360 \text{ kal.}$$

Umgekehrt werden, wenn 2 Mole Wasser in ihre Bestandteile $2H_2$ und O_2 zerlegt werden, 2×68360 kal. aufgenommen (absorbiert).

Die beschriebenen thermischen Erscheinungen, welche wir bei der Umsetzung des Wasserstoffs mit Sauerstoff beobachten, können wir jetzt

zur Erklärung der Explosion des Knallgases (S. 10) heranziehen. Denkt man sich ein Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff, und wird die Temperatur desselben an einer bestimmten Stelle künstlich erhöht (z. B. durch Berührung mit einer Flamme), so tritt an dieser Stelle die Verbindung der Elemente ein, welche ja bei höherer Temperatur schnell verläuft. Infolge der nun stattfindenden Reaktion entwickelt sich örtlich eine gewisse Menge Wärme. Diese Wärme erhöht die Temperatur des umgebenden Knallgases: auch dort tritt schnelle Umwandlung zu Wasser ein, und in dieser Weise pflanzt sich die Umwandlung durch die ganze Gasmischung fort.

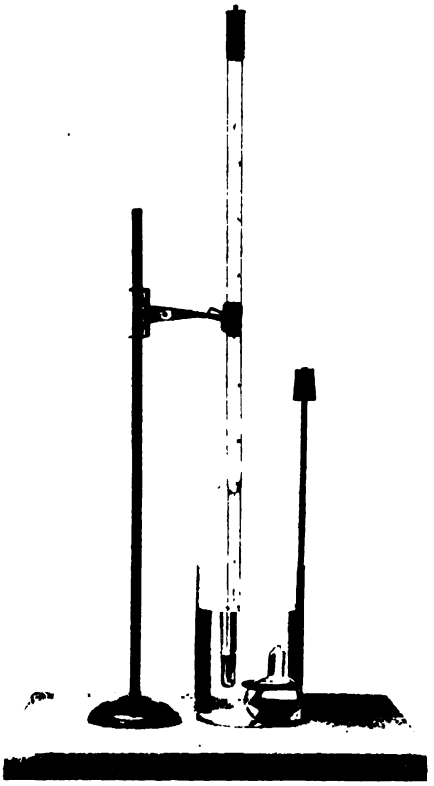


Fig. 20.

Wir wissen bereits, dass sich aus drei Raumteilen Knallgas nur zwei Raumteile Wasserdampf bilden; man könnte somit ohne weiteres vermuten, dass eine Druckabnahme stattfinden müsste, wenn die Umsetzung in einem abgeschlossenen Gefäss stattfindet, denn es verringert sich ja dabei die Zahl der Molekeln. Dem ist aber nicht so. Infolge der sich bei der Umwandlung entwickelnden Wärme steigt die Temperatur des Gasgemisches enorm, und diese Temperatursteigerung bedingt, wie Ihnen aus der Physik bekannt ist, eine Druckerhöhung, da wir ja das Gas in einem abgeschlossenen Gefäss halten, das Volumen also konstant bleibt. Der entwickelte Druck wird nun in den meisten Fällen eine Zertrümmerung des Gefässes, also Explosionserscheinung, zur Folge haben.

Zur Messung der Wärmetönung dieser und vieler anderer Reaktionen benutzt man ein Kalorimeter. Hierunter versteht man einen Glas- oder Platinzylinder (Fig. 20), welcher in geeigneter Weise vor Wärmever-

lust (bzw. Wärmeaufnahme) nach (von) aussen geschützt ist. Handelt es sich z. B. um die Ermittlung der Wärmemenge, welche auftritt, wenn sich ein Mol Salzsäure mit einer Base zu dem betreffenden Salze vereinigt (Neutralisationswärme), so bringt man die Salzsäure in das Kalorimeter, die Base in einen kleinen, dünnwandigen Glaskolben, welcher zugeschmolzen wird. Nun taucht man diesen Kolben in die Säure und beobachtet an einem gleichfalls eingetauchten Thermometer, welches Hundertstelgrade abzulesen gestattet, die Temperatur. Ist sie konstant geworden, so notiert man sie (Anfangstemperatur des Versuchs) und zertrümmert den Glaskolben. Die Base tritt mit der Säure in Berührung, die Neutralisation erfolgt, und das Thermometer steigt infolge der bei diesem Vorgang entwickelten Wärme. Hat die Temperatur ihren höchsten Wert erreicht, so notiert man sie wiederum (Endtemperatur des Versuchs). Die in dieser Weise ermittelten Daten genügen, um nach einfachen Prinzipien, welche Ihnen aus der Physik bekannt sein dürften, die gesuchte Neutralisationswärme zu berechnen.

Den Teil der Chemie, welcher sich speziell mit der Untersuchung der bei chemischen Umsetzungen auftretenden Wärmeerscheinungen befasst, nennt man Thermochemie. Diese thermischen Erscheinungen werden von einem einfachen Gesetz beherrscht, welches zuerst von Hess (1840) ausgesprochen wurde.

Dieses Gesetz, welches auch wohl das Gesetz der konstanten Wärmesummen genannt wird, kann folgendermassen ausgesprochen werden: die Wärmetönung eines chemischen Vorgangs ist stets dieselbe, gleichgültig, ob der Vorgang mit einem Male oder aber in verschiedenen Stufen verläuft.

Zur Erläuterung dieses Gesetzes denken wir uns, dass es sich um die Bestimmung der Bildungswärme des bereits früher erwähnten Wasserstoffsuperoxyds (H_2O_2) handle.

Diesen Stoff können wir uns auf zwei Wegen entstanden denken: einmal durch direkte Verbindung der nötigen Mengen Wasserstoff und Sauerstoff, nach der Gleichung:

$$2\,H_2 + 2\,O_2 = 2\,H_2O_2, \qquad (1)$$

ein anderes Mal, indem wir erst aus Wasserstoff und Sauerstoff Wasser darstellen und dann hieraus Wasserstoffsuperoxyd entstehen lassen, zwei Vorgänge, welche die nachstehenden Gleichungen zum Ausdruck bringen:

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O \qquad (2)$$

$$2\,H_2O + O_2 = 2\,H_2O_2. \qquad (3)$$

Das Gesetz von Hess besagt nun, dass die Wärmetönung der Reak-

tion nach Gleichung (1) gleich der Summe der Wärmetönungen der in (2) und (3) dargestellten Vorgänge ist, denn sowohl durch den ersten Vorgang, wie durch die Summe der beiden anderen erhalten wir 2 Mole Wasserstoffsuperoxyd. Dass dies tatsächlich der Fall ist, beweisen nachstehende Zahlenwerte:

Wärmetönung in (1) gleich + 90600 kal.
Wärmetönung in (2) gleich + 136600 kal.
Wärmetönung in (3) gleich — 46000 kal.

(Dieser letzte Vorgang ist also eine endothermische Reaktion.)

Die Summe der Wärmetönungen der Vorgänge (2) und (3) ist also 136600—46000 = 90600 kal., während diejenige in (1) gleichfalls 90600 kal. beträgt. Bei der Bildung von zwei Molen H_2O_2 werden also, unabhängig von dem Wege, auf welchem man die Verbindung darstellt, stets 90600 kal. entwickelt.

Auf die grossen Vorteile, welche das Hesssche Gesetz beim experimentellen Studium ähnlicher thermischer Erscheinungen bietet, können wir hier nicht näher eingehen; dagegen wollen wir jetzt eine Erscheinung etwas näher betrachten, welche wir bereits früher, bei der Besprechung der Zusammensetzung des Wassers, kennen gelernt haben (S. 9).

Der in Fig. 5 beschriebene Versuch, wo wir Wasser mittels eines glühenden Platindrahts in seine Bestandteile zerlegten, lehrte uns, dass Wasser bei hoher Temperatur nicht beständig ist. Einen derartigen Zerfall eines Stoffes (z. B. Wasser) in mehrere Stoffe (Sauerstoff und Wasserstoff) nennt man Dissoziation. Den Dissoziationsvorgang, um welchen es sich hier handelt, können wir durch die Gleichung

$$2H_2O = 2H_2 + O_2 \qquad (1)$$

zum Ausdruck bringen.

Andererseits wissen wir aber auch, dass Wasserstoff und Sauerstoff sich miteinander zu Wasser umsetzen können, und dass dieser Vorgang bei hoher Temperatur schnell verläuft (S. 12). Diese Umsetzung lässt sich durch die Gleichung:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O \qquad (2)$$

darstellen.

Denkt man sich nun ein Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff in einem abgeschlossenen Raum erhitzt, so wird der in Gleichung (2) dargestellte Vorgang eintreten, d. h. Wasserstoff und Sauerstoff werden sich zu Wasserdampf umsetzen. Da aber, wie soeben betont wurde, bei hoher Temperatur der Zerfall des Wasserdampfes in seine Bestandteile

mit merklicher Geschwindigkeit stattfindet, wird der gebildete Wasserdampf Wasserstoff und Sauerstoff zurückliefern. Die beiden in (1) und (2) dargestellten Vorgänge spielen sich demnach zu gleicher Zeit ab. Man kann diesen kombinierten Vorgang durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$2H_2O \rightleftarrows 2H_2 + O_2. \qquad (3)$$

Wie wir bereits früher bei dem Schmelzprozess des Eises auseinandergesetzt haben, nennt man einen derartigen Vorgang, welcher sowohl von links nach rechts, als auch im umgekehrten Sinne verlaufen kann, eine umkehrbare oder reversible Reaktion.

Wenn in der Zeiteinheit (z. B. in 1 Minute) durch das Zusammentreten von $2H_2$ und O_2 die nämliche Menge Wasser zurückgebildet wird, wie durch seine Zersetzung in $2H_2$ und O_2 verschwindet, so würde man bei Ermittlung der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches den Eindruck erhalten, dass sich in dem chemischen System nichts ändert, dass gar keine Reaktion im Gang ist. Diesen Zustand des Gasgemisches nennt man einen chemischen Gleichgewichtszustand oder ein chemisches Gleichgewicht.

Nachdem das Gleichgewicht einmal eingetreten ist, sind in dem Reaktionsgemisch sämtliche reagierenden Stoffe vorhanden, hier also H_2O, H_2 und O_2. Das Charakteristische eines derartigen Gleichgewichts liegt nun in der Tatsache, dass es bei gegebenen äusseren Verhältnissen, wie Temperatur und Druck, von welcher Seite aus es auch erreicht wurde, stets das nämliche ist, d. h., dass nach erreichtem Gleichgewicht die Konzentrationen (das ist die Anzahl Mole pro Liter) der beteiligten Stoffe stets in der gleichen Beziehung zueinander stehen. Es ist also für den Gleichgewichtszustand einerlei, ob wir ihn erreichen, indem wir von $2H_2$ und O_2, oder von $2H_2O$ ausgehen. Der hier beschriebene Fall bildet nun keineswegs eine Ausnahme. Im Gegenteil, man kann den Satz aussprechen, dass prinzipiell alle Reaktionen umkehrbar sind.

Ein Gleichgewicht kann sich unter gewissen Verhältnissen, z. B. durch Temperaturänderung, nach einer Seite verschieben, d. h. unter gewissen Verhältnissen tritt das links (bzw. rechts) vom $\rightleftarrows$ Zeichen stehende System dermassen in den Vordergrund, dass die Gegenwart des anderen Systems sich mit den uns zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln nicht mehr nachweisen lässt. Dann macht die betreffende Gesamtreaktion nicht mehr den Eindruck einer Gleichgewichtsreaktion, sondern sie scheint sich nur nach einer Seite, jedoch vollständig, vollzogen zu haben.

Bringt man z. B. Salzsäure (HCl) mit Natriumhydroxyd ($NaOH$) zusammen, so findet scheinbar eine vollständige Umsetzung zu Chlornatrium ($NaCl$) und Wasser statt, und der umgekehrte Vorgang ($NaCl + H_2O = NaOH + HCl$), in welchem Chlornatrium durch Wasser zu Natriumhydroxyd und Salzsäure umgewandelt wird, scheint nicht einzutreten. Es führen indes viele Gründe zur Annahme, dass letztgenannter Vorgang tatsächlich auch stattfindet, dass also auch nach vollständigem Ablauf der Reaktion Salzsäure, Natriumhydroxyd, Chlornatrium und Wasser im Reaktionsgemisch zugegen sind. Nur sind die vorhandenen Mengen Salzsäure und Natriumhydroxyd so gering, dass sie sich dem Nachweise durch analytische Hilfsmittel entziehen.

Obgleich in der Reaktion:

$$2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O$$

bei gewöhnlicher Temperatur das rechtsstehende System (H_2O) in den Vordergrund treten müsste, da ja unter diesen Verhältnissen die betreffenden Gase sich zu Wasser vereinigen (S. 60), so ist es doch nicht möglich, in einem Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur das Vorhandensein von Wasser nachzuweisen, das indes nach unseren Darlegungen tatsächlich darin vorhanden ist. Dies ist so zu erklären, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit des Systems ($2H_2 + O_2$) zu Wasser unter diesen Verhältnissen eine so überaus geringe ist, dass in absehbarer Zeit nur verschwindend kleine Mengen Wasser gebildet werden. Dadurch entsteht der Eindruck, dass bei gewöhnlicher Temperatur Wasserstoff und Sauerstoff gar nicht miteinander reagieren.

Nach diesem Abstecher auf das Gebiet der Gleichgewichtsreaktionen wollen wir uns wieder dem Wasser zuwenden und die Frage beantworten, in welcher Weise feuchten Stoffen das Wasser entzogen werden kann.

Zu diesem Zwecke bedient man sich häufig sog. wasseranziehender (hygroskopischer) Substanzen. So sind z. B. das Natriumhydroxyd und die Schwefelsäure, eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Säure, deren Eigenschaften wir später noch besprechen werden, hygroskopische Stoffe. Bringt man sie in einen Raum, in welchem Wasserdampf, bzw. Wasser, vorhanden ist, so nehmen sie dieselben auf. Diese Tatsache ist dadurch zu erklären, dass sich aus dem angezogenen Wasser und dem hygroskopischen Stoffe eine konzentrierte wässerige Lösung desselben bildet, und diese besitzt, ceteris paribus, eine geringere Dampfspannung, als der Wasserdampf bei derselben Temperatur. Denken wir uns also, dass an einer gewissen Stelle des Raumes, z. B. dort, wo sich der zu trocknende Stoff befindet, Wasserdampf entsteht, so wird er nach der Stelle

überdestillieren, wo der hygroskopische Stoff liegt, da dort die Spannung des Wasserdampfes (über der Lösung) eine geringere ist.

Feste Stoffe, wie z. B. Papier, feine Pulver usw., kondensieren auf ihrer Oberfläche stets geringere oder grössere Mengen Wasser, sind demnach stets etwas feucht. Handelt es sich darum, sie zu trocknen, so bringt man sie in einen Trockenraum, Exsikkator. Fig. 21 stellt einen solchen Exsikkator dar. Er besteht aus einer Glasglocke, welche am unteren Ende einen breiten, flachen Rand besitzt. Dieser wird mit Fett eingerieben und auf eine flache Glasplatte gedrückt. Unter die Glocke,

Fig. 21.

Fig. 22.

welche am Halse einen Glashahn trägt, stellt man den zu trocknenden Stoff neben eine flache Schale, welche z. B. mit Schwefelsäure gefüllt ist.

Das Trocknen wird beschleunigt, wenn man den betreffenden Trockenraum luftleer macht. Dies ermöglicht der angebrachte Hahn, welcher gestattet, den Exsikkator mit einer Luftpumpe in Verbindung zu bringen. Ist im Trockenraum keine Luft mehr vorhanden, so wird der Wasserdampf, welcher sich von dem zu trocknenden Stoff zur Trockensubstanz bewegt, nicht mehr von der Luft behindert und vermag sich deshalb schneller zu bewegen.

Gilt es, Gase zu trocknen, so bringt man sie mit der Trockensubstanz in innige Berührung, indem man sie durch geeignete Gefässe strömen lässt, welche das betreffende Trockenmittel enthalten. Fig. 22

stellt eine mit Schwefelsäure gefüllte sog. Waschflasche dar, Fig. 23 ein Rohr zur Trocknung von Gasen mittels fester Stoffe, wie z. B. Natriumhydroxyd, die häufig gekörnt verwendet werden. Das Gas durchstreicht die beiden Abteilungen des Rohres, in die es durch eine Glaswand geteilt wird. Bei der Wahl der Trockensubstanz hat man natürlich darauf zu achten, dass sie mit dem durchströmenden Gase keine Umsetzung hervorruft.

Fig 23.

Ausser den Anwendungsarten des Wassers, welche wir bereits im Laufe unserer Betrachtungen kennen gelernt haben, ist als eine sehr wichtige noch diejenige zu nennen, welche die Medizin von den sog. Mineralwässern macht. Dass manche dieser Wässer auch im täglichen Leben als Genussmittel zur Verwendung kommen, dürfte allgemein bekannt sein, ebenfalls, dass sie sowohl feste Stoffe (Salze), wie Gase gelöst enthalten.

Inwieweit die Salze bei der Verabreichung dieser Wässer eine Rolle spielen, haben wir später noch zu erörtern, hier wollen wir den Nachdruck mehr auf die Tatsache legen, dass auch Gase sich in Wasser lösen, wobei indes sofort bemerkt werden soll, dass andere Flüssigkeiten die Fähigkeit, Gase zu lösen, ebenfalls besitzen.

Schüttelt man bei konstanter Temperatur und konstantem Druck eine Flüssigkeit mit einem Gase (z. B. Sauerstoff), welches sich darin löst, so wird nach einer gewissen Zeit kein Gas mehr von der Flüssigkeit aufgenommen werden. Das Verhalten der Gase in Lösung wird nun von einem einfachen Gesetz beherrscht, welches Henry 1830 zuerst

ausgesprochen hat. Es lautet: die von einer gegebenen Menge Flüssigkeit bei konstanter Temperatur aufgelöste Gewichtsmenge eines Gases ist dem Druck des Gases proportional, oder auch: eine gegebene Menge Flüssigkeit löst bei konstanter Temperatur stets dasselbe Volumen eines bestimmten Gases, unabhängig von dessen Druck.

Wenn also eine gewisse Menge Wasser bei einer bestimmten Temperatur 1 g Sauerstoff von 1 Atmosphäre auflöst, so wird dieselbe Menge Wasser nach Henry 2 g Sauerstoff von 2 Atm. lösen; diese 2 g Sauerstoff haben bei 2 Atm. dasselbe Volumen, wie 1 g bei 1 Atm.

Die Löslichkeit eines Gases in einer bestimmten Flüssigkeit bei t^0 definieren wir als die Anzahl Kubikzentimeter desselben, welche sich bei t^0 in 1 ccm jener Flüssigkeit lösen. So ist z. B. die Löslichkeit des Sauerstoffs in Wasser bei 0° gleich 0·049, d. h. also: 1 ccm Wasser löst bei dieser Temperatur 0·049 ccm des Gases.

Eine Ihnen allen bekannte Erscheinung des täglichen Lebens erklärt sich in einfacher Weise durch Anwendung des soeben mitgeteilten Gesetzes. Sodawasser enthält ein Gas in Lösung, welches wir später ausführlich besprechen werden, und welches den Namen Kohlendioxyd führt. Es wird in den bekannten Siphons unter hohem Druck in dem Wasser aufgelöst. Wird solches Sodawasser nun aus der Flasche in ein Glas gebracht, so wird, da der Druck über dem Wasser verringert wird, eine dieser Druckabnahme entsprechende Abnahme der Löslichkeit eintreten, das zu viel gelöste Gas wird entweichen. So erklärt sich auch das bekannte „Perlen" eines solchen Wassers, das darin besteht, dass das ursprünglich gelöste Gas teilweise in Blasen entweicht.

Die Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten nimmt, ceteris paribus, bei höherer Temperatur ab; das zeigt die folgende kleine Tabelle für die Löslichkeit des Sauerstoffs in Wasser.

0°	0·049
25°	0·028
100°	0·017

Handelt es sich also darum, ein Gas aus einer Flüssigkeit zu entfernen, so wird man sie zum Sieden erhitzen und dabei den Druck möglichst erniedrigen, weil hierdurch ja nach dem Henryschen Gesetze die Löslichkeit herabgesetzt wird.

Das Henrysche Gesetz ist nur gültig, solange es sich um nicht sehr leicht lösliche Gase handelt. Wird ihre Löslichkeit grösser als etwa 100, so treten Abweichungen ein.

Sechste Vorlesung.

Wir wollen jetzt der Reihe nach die verschiedenen Elemente näher behandeln und fangen an mit dem

Sauerstoff ($O = 16$),

den wir bereits in unseren ersten Vorlesungen mehrfach erwähnt haben.

Dieses Element findet sich in freiem Zustande, nämlich mit anderen Gasen gemischt, in unserer Atmosphäre, welche davon etwa 21 Volumenprozente enthält, sowie gelöst in allen natürlichen Wässern.

In gebundenem Zustande ist er wohl das verbreitetste Element, denn nicht nur als Bestandteil des Wassers, sondern auch in der Mehrzahl der mineralischen, pflanzlichen und tierischen Stoffe kommt er vor. Wie wir später sehen werden, wird dieses Gas unter dem Einfluss des Sonnenlichtes von den grünen Pflanzen als Produkt ihres Stoffwechsels entwickelt.

Der Sauerstoff wurde 1774 von Scheele und einige Jahre darauf von Priestley entdeckt und erhielt seinen Namen, Oxygenium, von Lavoisier.

Um Sauerstoff in reinem Zustande darzustellen, kann man nicht nur die Luft, ein Gemisch von Sauerstoff mit anderen, später zu beschreibenden Gasen, als Ausgangsmaterial benutzen, sondern auch jede beliebige Sauerstoffverbindung. Wir werden uns hier indes nur mit einigen wenigen, besonders bequemen oder wissenschaftlich interessanten Methoden der Sauerstoffdarstellung beschäftigen.

Um dieses Gas aus Luft darzustellen, benutzt man die Eigenschaft einer Verbindung des Metalls Baryum mit Sauerstoff (BaO), beim Erhitzen an der Luft auf 550° noch mehr Sauerstoff aufzunehmen und dabei einen neuen Stoff zu bilden, der pro Molekel die doppelte Menge Sauerstoff enthält, und welchem demnach die Formel BaO_2 zukommt.

Erhitzt man diesen neuen Stoff in geeigneten Apparaten auf etwa 700°, so verliert er die Hälfte seines Sauerstoffs unter Rückbildung der ursprünglichen Verbindung, die man dann wieder aufs neue verwenden kann.

Der beschriebene Vorgang lässt sich durch die Gleichungen:

$$2\,BaO + O_2 = 2\,BaO_2 \quad \text{und} \quad 2\,BaO_2 = 2\,BaO + O_2$$

zum Ausdruck bringen.

Der in dieser Weise dargestellte Sauerstoff wird in komprimiertem Zustande in Stahlflaschen (sog. Bomben, Fig. 24) in den Handel gebracht.

In der Zerlegung des Wassers durch den elektrischen Strom haben wir bereits (S. 11) eine zweite Methode der Sauerstoffdarstellung kennen

Fig. 24.

gelernt, welche neben Wasserstoff auch Sauerstoff liefert und die in der Technik zur Sauerstoffdarstellung benutzt wird.

Da das Wasser den elektrischen Strom (praktisch) nicht leitet, so setzt man ihm einen Stoff zu, welcher gelöst der Elektrizität den Durchgang gestattet. Man wählt hierzu Natriumhydroxyd, den bereits erwähnten Elektrolyten. Die Lösungen der Elektrolyte leiten ja, wie wir früher ausführlich besprachen, infolge des Vorhandenseins von Ionen den elektrischen Strom.

Taucht man nun in die Lösung des Natriumhydroxyds zwei Nickelplatten (Elektroden) und lässt einen elektrischen Strom durchgehen, so kann man die nunmehr eintretende Elektrolyse folgenderweise deuten.

Beim Auflösen des Elektrolyten Natriumhydroxyd in Wasser zerfällt er zum Teil in seine Ionen. Bei der Elektrolyse werden die positiven Natriumionen zur Kathode, die negativen OH-Ionen zur Anode geführt. Die Natriumionen geben ihre elektrische Ladung an die Kathode ab und gehen dabei in metallisches Natrium über. Da dieses sich aber mit Wasser zu $NaOH$ und H_2 umsetzt, wird an der Kathode gasförmiger Wasserstoff frei. Die Hydroxyl(OH)ionen, welche durch den Strom zur Anode geführt werden, verlieren dort ebenfalls ihre Ladung; OH-Gruppen können aber für sich nicht bestehen: es treten mehrere zusammen nach dem Schema:

$$4\,OH' = 2\,H_2O + O_2$$

und bilden Wasser und Sauerstoff, der an der Anode gasförmig entweicht.

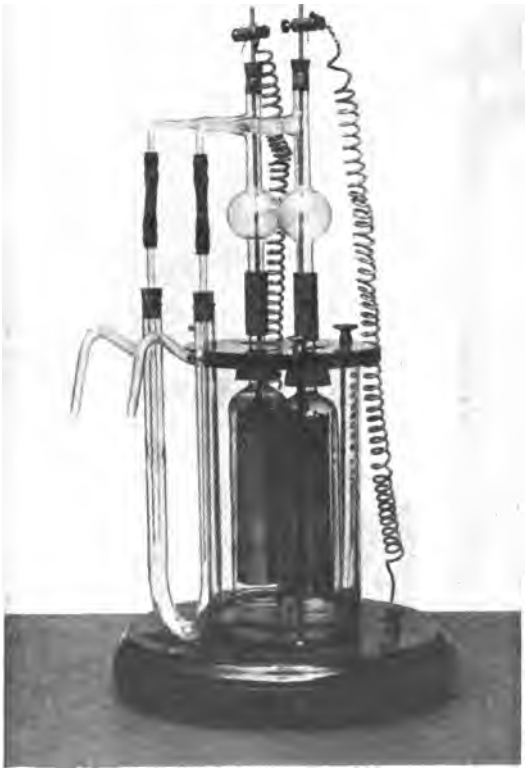


Fig. 25.

Allerdings sind die Vorgänge bei dieser Elektrolyse in Wirklichkeit etwas verwickelter, als wir sie eben schilderten. Indessen genügt die gegebene, absichtlich vereinfachte Erklärung unseren Zwecken.

Die beschriebene elektrolytische Methode liefert sehr reinen Sauerstoff, und deshalb benutzt man sie auch häufig im Laboratorium. Man verwendet dabei zweckmässig den in Fig. 25 abgebildeten Apparat, der zu gleicher Zeit reinen Wasserstoff (vgl. oben) entwickelt. Im Grunde ist der Apparat nichts anderes als eine abgeänderte Form des be-

reits früher zur Zerlegung des Wassers in seine Bestandteile benutzten (vgl. Fig. 6 auf S. 11).

Zwei zylinderförmige Nickelelektroden, welche sich in zwei gesonderten, unten offenen, glockenförmigen Glasgefässen befinden, tauchen in eine 10%ige Natriumhydroxydlösung. Diese befindet sich in einem weiten, dickwandigen Glase, das oben mit einer Hartgummiplatte verschlossen ist. Die Glasglocken, welche in die Flüssigkeit tauchen, sind an ihrem oberen Ende zu Röhren verengt. In diese werden die Zuleitungsdrähte für den elektrischen Strom gesteckt, welcher zur Wasserzersetzung verwendet wird. Die weitere Einrichtung ergibt sich aus der Figur. Nur sei noch bemerkt, dass das U-förmige Rohr des Apparates so weit mit Quecksilber zu füllen ist, dass die beiden Gasableitungsröhren gerade noch darin eintauchen. Man kann dann nach Belieben den Sauerstoff oder Wasserstoff fortleiten und schaltet zur Erzielung eines regelmässigen Gasstroms zweckmässig eine enge Glaskapillare in die Röhrenleitung ein.

Fig. 26.

Eine weitere Darstellungsart des Sauerstoffs beruht auf folgendem: die Sauerstoffverbindungen des Quecksilbers, sowie die der Edelmetalle, zu welchen, aus später zu erörternden Gründen, Silber, Gold und Platin gerechnet werden, geben beim Erhitzen leicht ihren Sauerstoff ab, wobei das reine Metall zurückbleibt. Erhitzt man z. B. die Verbindung des Quecksilbers mit Sauerstoff, HgO, ein rotes oder gelbes Pulver, in einer schwer schmelzbaren Glasröhre (Fig. 26), so beschlägt sich der nicht erhitzte Teil der Glaswand alsbald mit dem Metall, das sich als spiegelnde Schicht absetzt, und es entweicht gleichzeitig ein farbloses Gas, das man über Wasser in einer Röhre auffangen kann. Man erkennt das Gas leicht als Sauerstoff durch seine Eigenschaft, einen glimmenden Holzspan zu entflammen (S. 11). Die oben geschilderte Reaktion, der Zerfall des HgO in Quecksilber und Sauerstoff, vollzieht sich nach der Gleichung:

$$2\,HgO = 2\,Hg + O_2.$$

Sehr bequem lässt sich ferner Sauerstoff in grösseren Mengen dar-

stellen durch Erhitzen von Kaliumchlorat, einer Verbindung der Elemente Kalium, Chlor und Sauerstoff, welcher die Formel $KClO_3$ zukommt. Der Vorgang lässt sich durch die Gleichung:

$$2\,KClO_3 = 2\,KCl + 3\,O_2$$

ausdrücken. Diese Reaktion findet unterhalb 350° nur langsam statt. Wenn man aber dem Kaliumchlorat gewisse Stoffe, wie z. B. die Verbindung des Kupfers mit Sauerstoff oder statt dessen Braunsteinpulver, eine Verbindung des Metalls Mangan mit Sauerstoff, beimischt, so wird die Zersetzungsgeschwindigkeit sehr stark beschleunigt, und es lässt sich demzufolge schon bei viel niedrigerer Temperatur Sauerstoff aus Kaliumchlorat entwickeln.

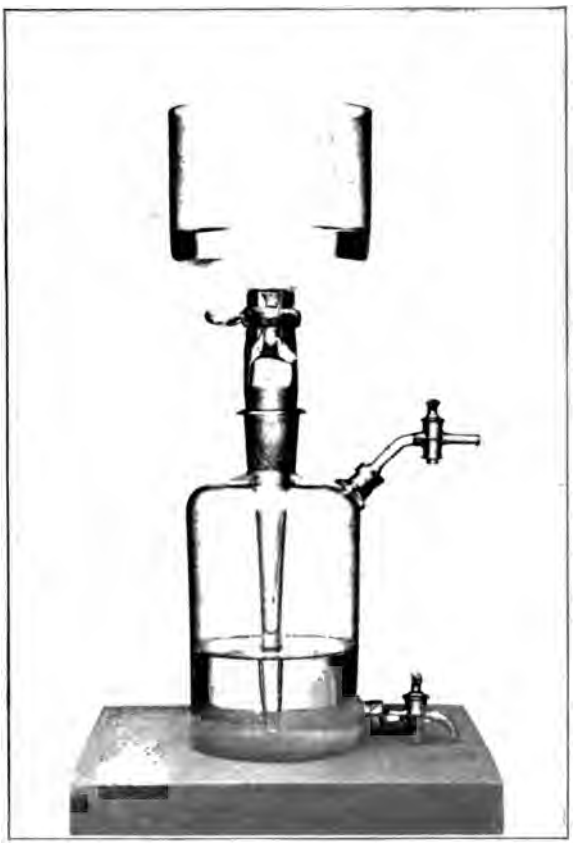


Fig. 27.

Nach der Reaktion findet man diese zugesetzten Verbindungen des Kupfers oder Mangans unverändert zurück; sie haben also den Vorgang, welcher sich zwar auch ohne ihre Gegenwart, dann aber mit viel geringerer Geschwindigkeit abspielen würde, beschleunigt, d. h. sie haben als Katalysatoren gewirkt.

Um aus Kaliumchlorat grössere Mengen Sauerstoff zu bereiten, benutzt man statt der gläsernen Apparate grössere aus Kupfer oder Eisen.

Grössere Gasmengen sammelt man in sog. Gasometern, welche aus Metall oder Glas hergestellt sind. Fig. 27 stellt einen gläsernen Gasometer dar, dessen wir uns noch öfter bedienen werden. Soll in

ihm ein Gas angesammelt werden, so wird er zuerst mit einer Flüssigkeit, der sog. „Sperrflüssigkeit“ gefüllt, als welche man je nachdem Wasser, eine Salzlösung oder Quecksilber verwendet. Gase, welche sich in Wasser stark lösen, wird man, um grössere Verluste bei der Berührung mit der Sperrflüssigkeit zu vermeiden, über Quecksilber oder über einer Salzlösung auffangen.

Ist die untere Flasche, der eigentliche Gasometer, mit Flüssigkeit angefüllt, so verbindet man den Gasentwicklungsapparat, welcher das zu sammelnde Gas liefert, mit dem oberen rechten Hahn und öffnet diesen, sowie den Hahn, welcher sich am Boden der Flasche befindet. Der oberste Hahn ist dabei geschlossen zu halten. Das einströmende Gas wird jetzt (unter vermindertem Druck) in den Gasometer gesaugt. Ist die Flüssigkeit bis etwas oberhalb des unteren Hahnes durch Gas verdrängt, so schliesst man zunächst den unteren Hahn, dann den mittleren, und unterbricht sofort die Verbindung mit dem Gasentwicklungsapparat. Soll das Gas benutzt werden, so giesst man die betreffende Sperrflüssigkeit in den oberen Glasaufsatz, öffnet den Hahn, welcher sich direkt darunter (links in unserer Figur) befindet, sowie den rechten oberen Gasometerhahn, welchem nunmehr das Gas unter leicht regulierbarem Drucke entströmt.

Der Sauerstoff ist ein farbloses, geruch- und geschmackloses Gas, dessen Dichte (auf Wasser als Einheit bezogen) bei 0° und 760 mm Druck 0·001429 beträgt. 1 Liter Sauerstoff wiegt also unter diesen Verhältnissen 1·429 g.

Komprimiert man Sauerstoff auf etwa 50 Atm., indem man ihn unter — 118° abkühlt, so erhält man eine Flüssigkeit, welche in dicken Schichten bläulich gefärbt ist. Ihre Dichte beträgt beim Siedepunkte etwa 1·13. Unter Atmosphärendruck siedet sie bei — 183° und erstarrt bei — 227°.

In Wasser löst sich gasförmiger Sauerstoff zwar, und das ist für das Leben der im Wasser vorkommenden Pflanzen und Tiere von grosser Bedeutung, aber die Löslichkeit ist eine geringe, denn bei 15° lösen sich in 1 Liter Wasser nur 34 ccm Sauerstoff. Dieses Gas folgt beim Auflösen in Wasser dem Henryschen Gesetz. Auch einige geschmolzene Metalle lösen Sauerstoff. Geschmolzenes Silber z. B. vermag etwa sein 22faches Volumen davon aufzunehmen.

Der Sauerstoff kann sich mit fast allen Elementen direkt verbinden; bei dieser Verbindung entwickelt sich eine grosse Wärmemenge. Mit einigen Elementen findet die Reaktion schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich statt, eine Erscheinung, die Ihnen allen bekannt sein dürfte. So geht Eisen beim sog. Rosten allmählich in einen rotbraunen Stoff über, der nichts anderes als eine Verbindung von Eisen mit Sauerstoff ist.

Soll dagegen auch die Vereinigung mit Wasserstoff mit merklicher Geschwindigkeit vor sich gehen, so müssen wir, wie Ihnen aus unseren früheren Versuchen bekannt ist, die Temperatur erhöhen (S. 12).

Bisweilen ist die bei einer Reaktion entwickelte Wärmemenge so gross, dass, wie bei der Verbindung des Wasserstoffs mit Sauerstoff, die Temperatur so hoch steigt, dass Feuererscheinung eintritt. Man spricht in diesem Falle gewöhnlich von Verbrennung. Die Verbrennungserscheinungen, welche wir aus dem täglichen Leben her kennen, sind dem in der Luft, deren nähere Besprechung einer der folgenden Vorlesungen vorbehalten bleibt, enthaltenen Sauerstoff zuzuschreiben; in reinem Sauerstoff treten sie viel heftiger auf. Damit ein Stoff unter Feuererscheinung in Sauerstoffgas verbrenne, muss er eine bestimmte Temperatur erreicht haben, welche man seine Entzündungstemperatur nennen kann.

Diese Temperatur ist für verschiedene Stoffe sehr verschieden und wird, wie wir später noch sehen werden, von äusseren Verhältnissen vielfach stark beeinflusst, so z. B. davon, ob der in Betracht kommende Stoff in groben Stücken oder als feines Pulver vorliegt. Manche Stoffe fangen schon Feuer, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur mit Sauerstoff in Berührung kommen.

Als wir uns in der Einleitung mit dem Sauerstoff beschäftigten, haben wir schon beobachten können, dass ein glimmender Holzspan in diesem Gase mit heller Flamme zu brennen anfängt. Wir benutzen diese Erscheinung gewöhnlich zum Erkennen des Sauerstoffs. Will man dagegen kleine Mengen Sauerstoff nachweisen, so benutzt man die Tatsache, dass Phosphor sich darin langsam unter Lichterscheinung oxydiert; es geschieht dieses schon bei gewöhnlicher Temperatur. Diese Erscheinung werden wir später noch ausführlicher behandeln, wie wir auch noch andere, bequemere Methoden des Sauerstoffnachweises kennen lernen werden.

Bringen wir ein Stück Schwefel auf ein Tonlöffelchen und zünden den Schwefel in der Luft an, so können wir die bläuliche Flamme des verbrennenden Schwefels kaum beobachten. Führen wir jetzt das Löffelchen in ein mit Sauerstoff gefülltes Glas ein (Fig. 28), so sehen wir sofort eine schöne, helle, blaue Flamme entstehen.

Auch Phosphor verbrennt in Sauerstoff mit prachtvollem Lichte, wenn man ihn mittels eines erhitzten Glasstabes anzündet.

Ebenso verbrennen verschiedene Metalle, wie z. B. Natrium, Eisen, Magnesium und Kupfer in Sauerstoff unter starkem Glühen, indem sich die Sauerstoffverbindungen der genannten Metalle bilden.

Das Natrium entzündet man erst durch Erhitzen in einem eisernen Löffel an der Luft und verfährt dann wie beim Schwefel. Magnesium, in Bandform, brennt auch schon an der Luft mit hellem Lichte, wenn man es anzündet. Einen Eisendraht, gewöhnlich verwendet man ihn in Form einer Spirale, kann man mittels eines Stückchens brennenden Zunders in einer mit Sauerstoff gefüllten Flasche anzünden; man sieht ihn dann unter Feuersprühen verbrennen. Da die Flasche bei der Berührung mit den herabfallenden Eisentropfen leicht zerspringt, bedeckt man ihren Boden zweckmässig mit einer Sandschicht.

Um die Vereinigung von Kupfer mit Sauerstoff zu zeigen, leitet man einen Strom dieses Gases über schwach erhitztes Kupferpulver, das sich in einer Röhre aus schwer schmelzbarem Glase befindet; unter lebhaftem Glühen verwandelt sich das rote Kupfer in eine schwarze Verbindung, das Kupferoxyd, *CuO*.

Fig. 28.

Die Verbindungen der Elemente mit Sauerstoff nennt man Oxyde, und den Vorgang der Vereinigung mit Sauerstoff Oxydation.

Da bei der Oxydation eine bestimmte Gewichtsmenge eines Elements, z. B. Kupfer, sich mit einer bestimmten Gewichtsmenge Sauerstoff verbindet, muss das gebildete Oxyd schwerer sein, als das verwendete Kupfer. Hätte man das benutzte Kupfer vor diesem Versuche gewogen, so würde man nach der Oxydation eine beträchtliche Gewichtszunahme an ihm gefunden haben. Sehr hübsch lässt sich die bei der Oxydation stattfindende Gewichtszunahme auch zeigen, wenn man an den einen Wagebalken einer empfindlichen Wage einen Magneten hängt, welcher zuvor mit Eisenpulver in Berührung gebracht wurde, und dann das Gleichgewicht herstellt. Berührt man das Eisenpulver mit einer Flamme, so entzündet es sich und verbrennt zu Eisenoxyd, während sich der den Magneten tragende Wagebalken senkt.

Zu bemerken ist, dass die Verbrennung ausbleibt, wenn der Sauerstoff vollkommen trocken ist; eine Spur Wasser ist aber hinreichend, um die Reaktion in Gang zu setzen. Auf diese Erscheinung kommen wir noch zurück.

Nicht nur bei der Verbrennung, sondern auch bei der Atmung der Tiere und Pflanzen spielt der Sauerstoff eine wichtige Rolle, denn es ist dieses Gas, welches sie aufnehmen, um es zu langsamen Oxydationen zu verwenden; dies wurde zuerst von Lavoisier betont.

Sauerstoff findet nicht nur im Laboratorium zu Oxydationen Verwendung, sondern auch in der Technik zur Erzeugung hoher Temperaturen; wir greifen später noch hierauf zurück.

Als Heilmittel, zum Einatmen, benutzt man Sauerstoff bei Vergiftungen mit gewissen Gasen, und weiter in vielen Fällen, wo man dem Blute schneller Sauerstoff zuführen will, als bei normaler Atmung. So findet er auch Verwendung beim Chloroformieren, zur Wiederbelebung Bewusstloser usw. Man entnimmt ihn dann, unter bestimmten Vorsichtsmassregeln, den komprimiertes Gas enthaltenden Bomben.

Fig. 29.

Lässt man durch ein mit Sauerstoff gefülltes Rohr elektrische Funken schlagen, so beobachtet man einen eigentümlich stechenden Geruch, wie van Marum 1785 zuerst fand. Viel intensiver tritt derselbe auf, wenn man in einem geeigneten Apparat (Fig. 29) den Sauerstoff der dunklen Entladung eines starken Induktors aussetzt. Der vorher getrocknete Sauerstoff strömt hier langsam zwischen zwei dicht ineinander liegenden, oben miteinander verschmolzenen Röhren. In das innere Rohr ist eine die Elektrizität leitende Flüssigkeit gefüllt, und diese umgibt auch das äussere. In diese so getrennten Flüssigkeitsmengen tauchen die Sekundärdrähte eines Induktoriums. Wir haben also eine (sich immer erneuernde) Sauerstoffschicht, auf deren beide Seiten dunkle elektrische Entladung wirkt. Dadurch wird der durch den Apparat geleitete Sauerstoff teilweise in einen neuen Stoff umgewandelt, das

Ozon, O_3,

welches gleichfalls bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig ist. Ozon besitzt nun den oben erwähnten, eigentümlichen Geruch. Diesem Geruch verdankt das Ozon seinen Namen, welcher ihm 1840 von Schönbein beigelegt wurde.

Da das Ozon sich aus gewöhnlichem Sauerstoff ohne Beteiligung irgend eines anderen Stoffes bildet und sich bei höherer Temperatur (250° bis 300°) wieder in Sauerstoff zurückverwandelt, so schliessen wir, dass wir im Ozon noch stets Sauerstoff vor uns haben, aber Sauerstoff in einer anderen Form, mit anderen Eigenschaften behaftet. Dass dieses tatsächlich der Fall ist, und welche Bedeutung dieser Erscheinung zukommt, wird sich sogleich zeigen. Kühlt man nämlich das aus dem Apparat strömende Gas sehr stark ab, so verdichtet sich das darin enthaltene Ozon zu einer blauen Flüssigkeit, während der unverändert gebliebene Sauerstoff entweicht.

Das Ozon hat in dicken Schichten eine blaue Farbe. Flüssiges Ozon siedet unter Atmosphärendruck bei etwa —120°. Es ist mit grösster Vorsicht zu behandeln, da die Flüssigkeit sehr leicht explodiert, d. h. sich unter plötzlicher Bildung eines sehr grossen Gasvolumens zersetzt.

Die Bildung von Ozon aus Sauerstoff ist mit einer Wärmeaufnahme verbunden; Ozon ist demnach eine endothermische Verbindung. Umgekehrt wird der Übergang des Ozons in Sauerstoff von einer Wärmeentwicklung begleitet sein, und diese ist es, welche das Gasvolumen stark vergrössert und daher bei der Umsetzung zur Explosion führt.

Gewöhnlicher Sauerstoff ist die stabile Form des Sauerstoffs, während das Ozon die weniger stabile Form bildet, welche stets bestrebt ist, in die stabilere überzugehen; die Umwandlungsgeschwindigkeit nimmt mit Temperaturerhöhung stark zu, wie es ja stets der Fall ist.

Wie bereits soeben betont wurde, findet beim Übergang des Ozons in Sauerstoff Wärmeentwicklung statt. Um uns die Bedeutung dieser Tatsache recht klar zu machen, müssen wir etwas weiter ausholen.

Aus der Physik ist Ihnen bereits bekannt, dass Wärme, Elektrizität und Licht Energieformen sind, welche sich, wenn auch nicht stets vollständig, so doch zum Teil gegenseitig ineinander umwandeln lassen. Wenn wir nun sehen, dass beim Übergang des Ozons in Sauerstoff Wärme frei wird, so beweist dieses, da ja Wärme eine Form von Energie ist, dass das Ozon energiereicher ist als gewöhnlicher Sauerstoff, dass der Energiegehalt des Ozons grösser ist als der des Sauerstoffs.

Das Ozon hat seinen grösseren Energiegehalt den elektrischen Entladungen entnommen, welche zu seiner Darstellung gedient haben, d. h. die ihm dort zugeführte elektrische Energie hat sich (teilweise) in eine andere Form verwandelt, in chemische Energie, welche bei seinem Übergange in gewöhnlichen Sauerstoff als Wärme frei wird.

Geht ein Element unter Beibehaltung seines Aggregatzustands, nur durch Änderung seines Energiegehaltes, in einen Zustand über, in welchem es sich wie ein neuer Stoff verhält, so nennt man diesen neuen Zustand eine allotrope Modifikation des betreffenden Elements. Die Erscheinung selbst nennt man Allotropie. Demnach ist das Ozon eine allotrope Modifikation des Sauerstoffs.

Allotropie findet man bei sehr vielen, vielleicht den meisten Elementen, doch sind bisher nur wenige in dieser Richtung untersucht worden. Worauf die Erscheinung in letzter Instanz zurückzuführen ist, weiss man noch nicht.

Untersuchungen haben gezeigt, dass sich aus 3 Molekeln gewöhnlichen Sauerstoffs 2 Molekeln Ozon bilden, dass also

$$3\,O_2 = 2\,O_3$$

ist. Daher nehmen einige an, dass die Allotropie hier zusammenhängt mit der Tatsache, dass sich in der Ozonmolekel drei Atome Sauerstoff befinden, während in der Sauerstoffmolekel deren nur zwei vorhanden sind.

Der Unterschied zwischen den beiden allotropen Modifikationen des Sauerstoffs zeigt sich auch in ihrer Löslichkeit in Wasser: Ozon ist, ceteris paribus, fünfzehnmal so löslich wie gewöhnlicher Sauerstoff.

Ferner wirkt Ozon, seinem grösseren Energiegehalte entsprechend, stärker oxydierend als Sauerstoff; es ist z. B. imstande, Silber, das sich in letztgenanntem Gase unverändert erhält, zu oxydieren und gibt daher auf einem Stück blanken Silbers einen schwarzen Fleck von Silberperoxyd, einer Verbindung, die mehr Sauerstoff enthält, als das Silberoxyd. Ganz trockenes Ozon hat jedoch diese Eigenschaft nicht. Gewisse Farbstoffe, wie z. B. Lackmus und Indigolösung, werden von Ozon entfärbt (gebleicht). Ein dünnes Kautschukblatt wird durchlöchert, wenn man einen ozonhaltigen Gasstrom darauf richtet. Man darf also an den Apparaten, in welchen man Ozon darstellt, keine Kautschukschläuche verwenden. Auch Kork wird von Ozon stark oxydiert.

Die schnelle Zersetzung des Ozons findet nicht allein, wie bereits oben bemerkt wurde, beim Erhitzen statt; auch Zusatz gewisser Katalysatoren, von denen besonders fein verteiltes Platin (sog. Platinmohr) zu nennen ist, bewirkt eine sehr grosse Zunahme der Zersetzungsgeschwin-

digkeit, so dass sie bereits bei gewöhnlicher Temperatur deutlich bemerkbar wird.

Ozon ist sehr giftig, weil es die Atmungsorgane heftig angreift. Es hat stark antiseptische Eigenschaften und wird deshalb seit einigen Jahren zum Reinigen des Trinkwassers benutzt, in welchem es die niedrigen Organismen abtötet. In der Technik verwendet man ozonhaltige Luft zur Oxydation und zur Bleichung von Ölen, Wachs, Elfenbein usw.

Zum Nachweise des Ozons benutzt man die oben erwähnte Umsetzung mit Silber. Eine sehr empfindliche Reaktion ist die blaue Färbung, welche mit sog. Wursterschem Reagens, einer komplizierten organischen Verbindung, getränktes Papier durch Ozon annimmt. Wir werden später, bei der Besprechung der Verbindungen des Jods, noch eine weitere, vielfach verwendete Reaktion zum Nachweise des Ozons kennen lernen.

Siebente Vorlesung.

Wir wollen uns jetzt der Besprechung des anderen Bestandteils des Wassers, des Wasserstoffs, zuwenden.

Wasserstoff ($H = 1{\cdot}01$)

findet sich, wenn auch nur in sehr geringen Spuren, in freiem Zustande in der Atmosphäre. Er rührt darin nicht allein von den Ausbrüchen der Vulkane her, sondern auch von gewissen Umsetzungen, welche sich im Tierkörper abspielen, speziell im Darmkanal. Ausserdem aber hat sich nachweisen lassen, dass dieses Element in freiem Zustande auf der Sonne und auf vielen Sternen vorhanden ist. Gilt es, den Wasserstoff in grösseren Mengen darzustellen, so kann natürlich, prinzipiell gesprochen, jede Wasserstoffverbindung als Ausgangsmaterial benutzt werden. In der Praxis wird man jedoch diejenige Methode wählen, welche am einfachsten und wohlfeilsten zum Ziele führt.

Als erste Darstellungsart nennen wir die Zersetzung des Wassers mittels gewisser Metalle (S. 50). Viele Metalle, wie z. B. Kalium, Natrium, Calcium, zersetzen das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem sie sich mit dem Sauerstoff desselben verbinden. Da nun, wie wir wissen, Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff besteht, so wird nach der Entziehung des letzteren der Wasserstoff frei werden. Der beschriebene Vorgang lässt sich beim Natrium durch die Gleichung:

$$2H_2O + 2Na = H_2 + 2NaOH$$

darstellen. Handelt es sich darum, das Gas zu sammeln, so taucht man einen umgestülpten, mit Wasser gefüllten Glaszylinder in eine gleichfalls mit Wasser gefüllte Wanne und bringt schnell ein Stück Natrium in den Zylinder. Zweckmässig ist es, das Natriumstückchen vorher in ein Netz aus Platindraht zu wickeln, das an einem starken Platindraht befestigt ist. Die Zersetzung des Wassers tritt sofort ein, der entwickelte Wasserstoff sammelt sich in dem Glaszylinder an. Schliesst man diesen nun mit einer Glasplatte unter Wasser ab, so lässt er sich aus dem Wasser herausheben, ohne dass der Wasserstoff entweicht. Man kann dann das aufgefangene Gas zu anderen Zwecken benutzen.

Ein zweites Verfahren zur Darstellung des Wasserstoffs ist die Zersetzung des Wassers durch den elektrischen Strom, welche wir bei der Sauerstoffbereitung schon besprochen haben (S. 68).

Aber auch durch Zersetzung der Säuren mittels gewisser Metalle lässt sich Wasserstoff darstellen. Wir wissen bereits, dass alle Säuren Wasserstoff enthalten, und dass sie, mit Eisen (Eisennägel) oder Zink in Berührung gebracht, Wasserstoff entwickeln. Vielfach benutzt man im Laboratorium das Zink zu diesem Zweck.

Fig. 30 stellt einen bequemen Apparat zur Wasserstoffherstellung nach diesem Prinzip dar. In der rechtsstehenden, grösseren Flasche, welche einen Tubus am Boden hat und oben offen bleibt, befindet sich eine verdünnte Säure, z. B. verdünnte Salzsäure. In die kleine Flasche links werden Glaskugeln gelegt und auf diese sog. granuliertes Zink, das ist Zink, welches nach dem Schmelzen in kaltes Wasser gegossen wurde und infolgedessen kleine Stücke bildet. Die beiden Flaschen stehen durch einen Gummischlauch miteinander in Verbindung. Die kleinere Flasche trägt einen Glashahn. Setzt man die Säureflasche auf einen Holzblock und öffnet den Glashahn, so tritt die Säure an das Zink; es entwickelt sich Wasserstoff, dessen Druck durch die Höhe der Flüssigkeit in der Säureflasche reguliert werden kann. Schliesst man den Hahn, so wird die Flüssigkeit durch den sich nachentwickelnden Wasserstoff in die Säureflasche zurückgedrückt.

Fig. 30.

Wasserstoff ist ein farb-, geschmack- und geruchloses Gas von sehr geringer Dichte. Wir kennen bis jetzt keinen Stoff, welcher spezifisch leichter ist. Da 1 Liter Luft bei 0° und 760 mm Druck 1·29 g wiegt, 1 Liter Wasserstoff dagegen nur 0·090 g, so muss er in der Luft aufsteigen. Auf dieser Tatsache beruht seine Verwendung zur Füllung der Luftballons.

Wird Wasserstoff mittels geeigneter Vorrichtungen sehr tief abgekühlt, so geht er in den flüssigen Zustand über. Dann bildet er

eine farblose Flüssigkeit, welche unter 760 mm Druck bei — 253° siedet. Bei dieser Temperatur ist die Dichte des flüssigen Wasserstoffs gleich 0·07. Seine spezifische Wärme beträgt dann 6·4; man kennt keine Flüssigkeit, welche eine grössere spezifische Wärme hat.

Wird der flüssige Wasserstoff schnell zur Verdampfung gebracht, indem man den Druck auf etwa 50 mm erniedrigt, so wird er bei etwa — 259° fest und bildet eine farblose, durchsichtige Masse.

Als früher von der Löslichkeit der Gase die Rede war, haben wir gesagt, dass man die Löslichkeit eines Gases bei t^0 in irgend einem Medium definiert als das Volumen des Gases, welches bei dieser Temperatur t^0 von der Volumeneinheit (1 ccm) des betreffenden Mediums aufgenommen wird. Die Löslichkeit des Wasserstoffs ist nun sehr gering, und zwar 0·017 bis 0·021 zwischen 25° und 0°, das heisst also, dass 1 Liter Wasser von 0° nur etwa 21 ccm Wasserstoff löst.

Wenden wir uns jetzt den chemischen Eigenschaften des Wasserstoffs zu, so ist daran zu erinnern, dass ein glühender Holzspan, welcher in Sauerstoff entflammt, in diesem Gase erlischt. Unsere früheren Versuche haben ergeben, dass er sich mit Sauerstoff zu Wasser verbinden kann, dass diese Umsetzung bei gewöhnlicher Temperatur aber äusserst langsam stattfindet. Den Vorgang der Verbindung eines Stoffes mit Sauerstoff haben wir Verbrennung oder Oxydation genannt. Wir können also sagen: Wasserstoff verbrennt zu Wasser, oder auch: durch Oxydation des Wasserstoffs entsteht Wasser.

Wird umgekehrt einer Verbindung Sauerstoff entzogen, so findet ein Vorgang statt, den wir Desoxydation oder Reduktion nennen. So entsteht z. B. aus der Verbindung des Kupfers mit Sauerstoff durch Sauerstoffentziehung metallisches Kupfer. Diese Sauerstoffentziehung kann man hervorrufen, indem man über glühendes Kupferoxyd reinen Wasserstoff leitet. Der Wasserstoff verbindet sich alsdann mit dem Sauerstoff des Kupferoxyds zu Wasser, welches dampfförmig entweicht, und das Kupfer bleibt zurück. Durch ähnliche Vorgänge können wir aus vielen Sauerstoffverbindungen der Metalle das Metall im freien Zustande darstellen, ein Verfahren, auf welches wir noch öfters zurückkommen werden. Wir werden später auch Gelegenheit finden, die Begriffe Oxydation und Reduktion noch zu erweitern.

Die Verbrennung des Wasserstoffs zu Wasser ist (S. 13) von starker Wärmeentwicklung begleitet, so dass die Wasserstoffsauerstoffflamme (Knallgasflamme) eine sehr hohe Temperatur besitzt. Man benutzt sie denn auch in den Fällen, wo es sich um die Erzeugung sehr hoher

Temperaturen, etwa 2000°, handelt, wie z. B. beim Schmelzen des Platins.

Findet die Verbrennung des Wasserstoffs nicht in reinem Sauerstoff, sondern in der Luft statt, so ist die Temperatur der Flamme nicht so hoch, da ein Teil der Reaktionswärme, welche man hier und in ähnlichen Fällen Verbrennungswärme nennt, zum Erwärmen der Gase verbraucht wird, welche sich neben dem Sauerstoff in der Luft befinden.

Da die Verbrennung des Knallgases aus später zu besprechenden Gründen gefährlich wird, wenn die Mischung der Gase nicht vorsichtig stattfindet, so benutzt man zur Erzeugung der Knallgasflamme eine besondere Vorrichtung, den sog. Daniellschen Hahn, welcher in Fig. 31 abgebildet ist. Er besteht aus einem weiten Metallrohr, welchem der Wasserstoff, und einem engeren, welchem der Sauerstoff zugeführt wird. Die Gase mischen sich infolge dieser Anordnung in kleinen Mengen an den Mündungen der Röhren. Wird ein Zylinder aus gebranntem Kalk in die Knallgasflamme gehalten, so gerät er in helle Weissglut, ohne zu schmelzen, und strahlt dabei ein blendend weisses Licht aus. Man benutzt eine derartige Vorrichtung als Leuchtkörper zu Projektionszwecken im Skioptikon (Drummondsches Kalklicht).

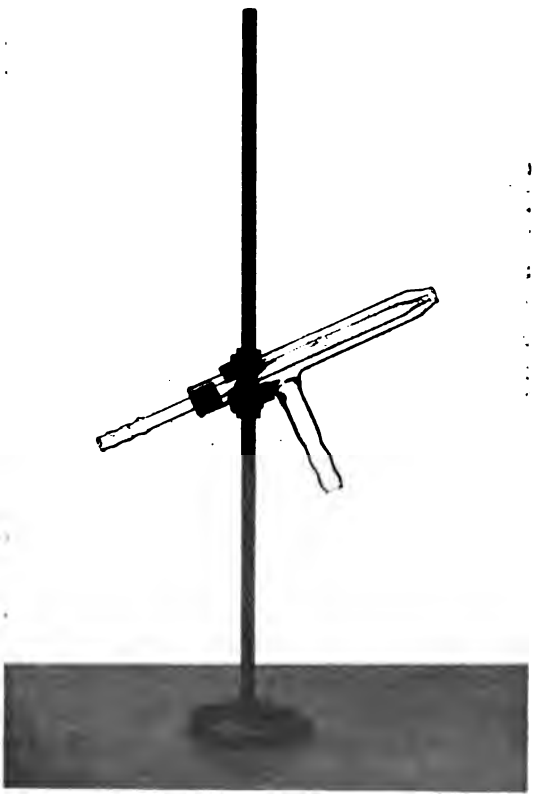


Fig. 31.

Das Wasser ist nicht die einzige Sauerstoffverbindung des Wasserstoffs. Wie schon früher betont wurde (S. 19), kann sich der Wasserstoff auch zu einer sauerstoffreicheren Verbindung umsetzen, dem

Wasserstoffsuperoxyd, H_2O_2,

auch Wasserstoffperoxyd oder Hydroperoxyd genannt. Dieser Stoff, dessen Name darauf hinweist, dass wir es mit einer Verbindung zu tun haben, welche mehr Sauerstoff als das Wasser enthält, wurde 1818 von Thénard entdeckt. Ob es in geringen Mengen in freiem Zustande in der Atmosphäre vorkommt, wie gelegentlich behauptet worden ist, ist unsicher. Es entsteht in geringen Mengen bei der langsamen Oxydation vieler Metalle durch den Luftsauerstoff, wenn dabei Wasser zugegen ist.

Seine Darstellung werden wir später besprechen, bei der Behandlung der Verbindungen des Baryums. Hier sei bemerkt, dass das Hydroperoxyd in reinem Zustand eine in dünnen Schichten farblose, in dickeren grünlichblaue, sirupartige Flüssigkeit bildet, welche in Wasser sehr löslich ist. Auf der Haut erzeugt es stechende, weisse Geschwüre. Da man es bei der Darstellung in Wasser gelöst erhält, hat man es zur Reingewinnnng hiervon zu trennen. Dieses geschieht durch sog. fraktionierte Destillation, ein Verfahren, das häufig zur Trennung von Flüssigkeitsgemischen benutzt wird.

Man bedient sich dabei des in Fig. 32 abgebildeten Apparats. Die wässerige Hydroperoxydlösung wird in den Kolben gegeben, in dessen Hals sich ein Thermometer befindet. Sodann wird der Apparat mittels einer Wasserluftpumpe evakuiert, wobei der Druck an einem zwischengeschalteten Manometer abgelesen werden kann; gleichzeitig erhitzt man die Flüssigkeit. Bekanntlich hängt der Siedepunkt einer Flüssigkeit von dem Drucke ab, unter welchem sie steht, und zwar in dem Sinne, dass der Siedepunkt sinkt, wenn der Druck abnimmt. Unser Gemisch von Hydroperoxyd und Wasser wird demnach bei einer niedrigeren Temperatur sieden, als wenn man den Apparat nicht evakuiert hätte. Man benutzt hier diesen Kunstgriff, weil das Hydroperoxyd sich bei höheren Temperaturen schnell zersetzt, und verfährt stets in gleicher Weise, wenn es sich um die Destillation von Stoffen handelt, welche sich bei ihrer Siedetemperatur unter gewöhnlichem Druck schnell zersetzen. Hält man die Temperatur unterhalb 70°, so destilliert in die hier durch Eis zu kühlende Vorlage zuerst ein Gemisch von Wasser und Hydroperoxyd über, nach einiger Zeit aber der fast reine Stoff.

Reines Wasserstoffsuperoxyd siedet unter 26 mm Druck bei 69° und hat bei 0° die Dichte 1·458, d. h. also: 1 ccm desselben wiegt bei 0° 1·458 g.

Zur Herstellung des festen Stoffes, des sog. Kristallhydro-

peroxyds, kühlt man eine wässerige Lösung, welche etwa 95 bis 96% Hydroperoxyd enthält, auf — 80° ab; es scheiden sich dann farblose Kristalle von festem Hydroperoxyd daraus ab. Hat man diese Kristalle einmal erhalten, so genügt es, verdünntere Lösungen (von etwa 80 bis 90%) auf — 10° abzukühlen und einige der vorher gezüchteten Kristalle hinein zu bringen; man erhält sie dann in grösseren Mengen. Bei — 2° schmelzen die Kristalle.

Zur Feststellung der Formel des Wasserstoffperoxyds stellen wir folgenden Versuch an: wir giessen in ein kleines Röhrchen etwas Hydro-

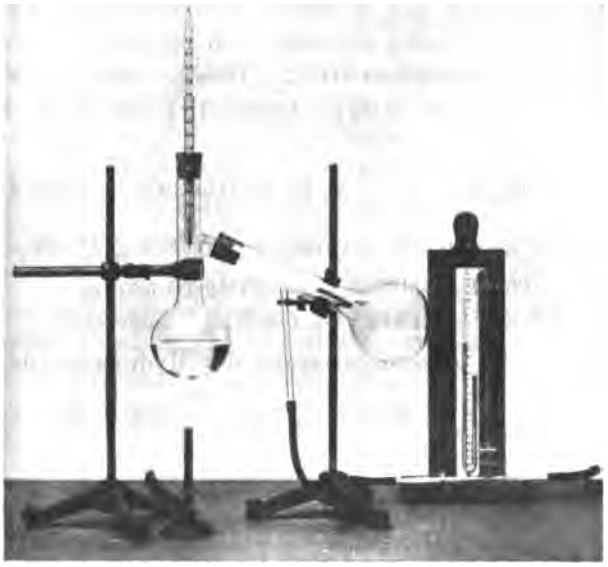


Fig. 32.

peroxyd und wägen es mit diesem zusammen genau ab. Alsdann bringen wir das Röhrchen mit unserer Substanz in ein oben geschlossenes, in ccm geteiltes Glasrohr, das mit Quecksilber gefüllt ist und in einer Schale mit Quecksilber steht. Ist das Rohr länger als 76 cm, so befindet sich bekanntlich oberhalb der Quecksilbersäule ein Vakuum. Das Glasröhrchen wird in diese Leere aufsteigen. Wir erhitzen das Rohr in der früher beschriebenen Weise (S. 21). Das Hydroperoxyd zersetzt sich in Wasser und Sauerstoff. Kühlen wir jetzt das Rohr auf gewöhnliche Temperatur ab und lassen ein Stück Natriumhydroxyd darin aufsteigen, so entzieht dieses dem zurückgebliebenen Gasgemisch den Wasserdampf, bzw. das Wasser; das Volumen des ent-

wickelten Sauerstoffs können wir dann an der Teilung des Glasrohrs ablesen.

So habe man z. B. gefunden, dass sich aus 0·1360 g Hydroperoxyd 44·8 ccm Sauerstoff (umgerechnet auf 0° und 760 mm Druck) entwickelt haben. Da ein Liter Sauerstoff bei 0° und 760 mm Druck 1·429 g wiegt, ist das Gewicht der 44·8 ccm Sauerstoff gleich:

$$44{\cdot}8 \times \frac{1{\cdot}429}{1000} = 0{\cdot}064\,\text{g}.$$

Unsere 0·1360 g Hydroperoxyd haben sich also in:

0·064 g Sauerstoff und (0·1360—0·064 =) 0·072 g Wasser

zersetzt. Da wir aber den gesamten Sauerstoffgehalt des Hydroperoxyds wissen wollen, müssen wir jetzt noch berechnen, wieviel Gramm Sauerstoff in den entstandenen 0·072 g Wasser vorhanden sind.

Wir wissen, dass in 18·02 g Wasser 16 g Sauerstoff vorkommen, also sind in

$$0{\cdot}072\,\text{g Wasser: } \frac{0{\cdot}072}{18{\cdot}02} \times 16 = 0{\cdot}0639\,\text{g Sauerstoff.}$$

Im ganzen waren also in den verbrauchten 0·1360 g Hydroperoxyd vorhanden:

$$0{\cdot}064 + 0{\cdot}0639 = 0{\cdot}1279\,\text{g Sauerstoff}$$

und:

$$0{\cdot}1360 - 0{\cdot}1279\,\text{g} = 0{\cdot}0081\,\text{g Wasserstoff.}$$

Die prozentische Zusammensetzung des Hydroperoxyds ist nun:

$$\frac{100}{0{\cdot}1360} \times 0{\cdot}0081 = 5{\cdot}96\,\% \text{ Wasserstoff}$$

und:

$$\frac{100}{0{\cdot}1360} \times 0{\cdot}1279 = 94{\cdot}04\,\% \text{ Sauerstoff.}$$

Zur Aufstellung der Molekularformel haben wir also nach dem früher Mitgeteilten (S. 29) zunächst 5·96 durch 1·01 zu dividieren und 94·04 durch 16; es ergibt sich dann: $H_{5{\cdot}90}\ O_{5{\cdot}88}$.

Ziehen wir die unvermeidlichen Versuchsfehler in Betracht, so können wir hierfür schreiben HO, das heisst: in Hydroperoxyd ist neben je 1 Atom Wasserstoff 1 Atom Sauerstoff vorhanden.

Nun wissen wir aber von früher her (S. 29), dass die Molekularformel hiermit noch nicht bestimmt ist, dass uns unsere Untersuchung vielmehr vorläufig nur zeigt, dass dem Stoff die allgemeine Formel $n(HO)$ zukommt. Den Wert von n haben wir jetzt noch näher zu bestimmen.

Als es die Aufstellung der Molekularformel des Wassers galt, wurde n durch Ermittlung der Dampfdichte bestimmt. Dieses Verfahren lässt sich nun beim Hydroperoxyd nicht anwenden, da es sich ja, wie wir wissen, bei höherer Temperatur schnell zersetzt, sich also nicht in

Dampfform überführen lässt. Wir können jetzt aber Gebrauch machen von seiner Löslichkeit in Wasser und das Molargewicht durch Ermittlung der Gefrierpunktserniedrigung der wässerigen Lösung bestimmen (S. 41 bis 43).

Wir lösen zu diesem Zweck ein bestimmtes Gewicht, z. B. 1·0212 g Hydroperoxyd in Wasser und bestimmen in der früher beschriebenen Weise den Gefrierpunkt der Lösung. Derselbe sei zu — 0·558° gefunden, die Gefrierpunktserniedrigung ist also 0·558°.

Da 1 Mol H_2O_2, in 100 g Wasser gelöst, den Gefrierpunkt um 18·6° herabsetzt, und da wir 0·558° für unsere Erniedrigung fanden, so entsprechen 1·0212 g $\frac{0{\cdot}558}{18{\cdot}6}$ Molen, und 1 Mol entspricht demnach $\frac{18{\cdot}6}{0{\cdot}558} \times 1{\cdot}0212\,g = 34{\cdot}04\,g$, das heisst, das Molargewicht des Hydroperoxyds ist nach unserem Versuch 34·04.

Da die Formel HO auf ein Molargewicht (1·01 + 16 =) 17·01 führen würde, haben wir $n = 2$ zu setzen; die Molekularformel des Hydroperoxyds ist dann H_2O_2.

Diese Formel steht im Einklang mit der früher (S. 19 u. 81) gemachten Angabe, Wasserstoffsuperoxyd enthalte mehr Sauerstoff als das Wasser.

Das reine flüssige Hydroperoxyd zersetzt sich sehr schnell, wenn es mit Wolle oder einem feuchten Schwamm in Berührung kommt. Die bei dieser Zersetzung entwickelte Wärmemenge ist so gross, dass die Wolle sich entzündet. Man kann diese Zersetzung durch die früher bereits angeführte Gleichung:

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$$

darstellen.

Die thermochemische Untersuchung hat nun ergeben, dass sich beim Zerfall von einem Mol H_2O_2 in Wasser und Sauerstoff ca. 23000 kal. entwickeln (S. 60).

Da bei der Zersetzung des Hydroperoxyds Wärme entwickelt wird, muss umgekehrt bei seiner Bildung Wärme aufgenommen werden, wir haben es also (S. 57) bei der Bildung mit einem endothermen Vorgang zu tun. Die grosse Zersetzlichkeit dieses Stoffes ist dahin zu deuten, dass er als ein nicht im Gleichgewicht befindliches Gebilde zu betrachten ist, sondern vielmehr fortwährend bestrebt ist, seinen eigentlichen Gleichgewichtszustand ($2H_2O + O_2$) zu erreichen. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Geschwindigkeit der Zersetzung so gering, dass man den Eindruck erhält, der Stoff zersetze sich gar nicht. Durch Temperaturerhöhung, oder durch Zusatz von Stoffen, welche die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen (positive Katalysatoren, S. 14), kann sie

jedoch so gross werden, dass momentaner Zerfall erfolgt. In dieser Weise wirkt auch die Wolle in dem eben beschriebenen Versuch.

In verdünnter wässeriger Lösung geht die Zersetzung langsamer vor sich, und deshalb wird Hydroperoxyd in dieser Form in den Handel gebracht (3 oder 30 gewichtsprozentige Lösung). Diese Lösung schmeckt zusammenziehend und ist geruchlos. Da auch die Berührung mit Glas katalytisch beschleunigend auf ihren Zerfall wirkt, kann man sie nur in Glasflaschen in den Handel bringen, deren Innenseite überzogen ist mit einer Schicht Paraffin, einem sehr resistenten Gemisch fester Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff. Während ein geringer Zusatz von Alkohol oder Glyzerin den Zerfall der wässerigen Lösung verlangsamt, gibt es, wie gesagt, eine grosse Anzahl von Stoffen, welche diesen Vorgang in hohem Masse beschleunigen. Äusserst geringe Mengen dieser Stoffe genügen bereits dazu. In erster Linie sind in dieser Richtung feinverteilte Metalle, wie Platin, Gold und Silber zu nennen, welche den Zerfall in hohem Masse beschleunigen und nach Ablauf der Reaktion unverändert zurückbleiben, aber auch gewisse tierische Flüssigkeiten, wie z. B. Blut, wirken in der nämlichen Weise.

Wir stehen hier wieder einer Katalysatorwirkung gegenüber.

Als besonders katalytisch wirksam ist das kolloidale Platin zu nennen, dessen Herstellung wir bereits oben (S. 39) kennen gelernt haben. Setzt man der Hydroperoxydlösung einige ccm der Bredigschen Flüssigkeit zu, so geht der Zerfall in Wasser und Sauerstoff viel schneller vor sich, als ohne diesen Zusatz.

Bei der Messung der Geschwindigkeit dieses Vorgangs mittels einer geeigneten Methode hat sich herausgestellt, dass 1 Grammatom Platin (194·8 g), auf 70 Millionen Liter verdünnt, noch deutlich katalysierend auf die mehr als millionenfache Menge Hydroperoxyd wirkt, wiederum ein Beweis dafür, welch enormen Einfluss äusserst geringe Katalysatormengen auf die Geschwindigkeit des Verlaufs chemischer Vorgänge auszuüben imstande sind (S. 13).

Der beim Zerfall des Hydroperoxyds sich entwickelnde Sauerstoff kann sich mit oxydablen Stoffen, das sind Stoffe, welche sich leicht mit Sauerstoff umsetzen, verbinden. Aus gewissen Gründen, auf welche wir hier nicht näher eingehen können, ist der aus dem Peroxyd entwickelte Sauerstoff ein kräftigeres Oxydationsmittel als der gewöhnliche gasförmige, welchen wir z. B. aus Quecksilberoxyd entwickeln konnten; Stoffe, welche sich mit letzterem nicht zu verbinden vermögen, können dieses wohl mit dem beim Zerfall des Peroxyds entstandenen.

Viele Anwendungen des Wasserstoffsuperoxyds beruhen auf seiner

kräftig oxydierenden Wirkung. So benutzt man es zum Bleichen der Haare (in Haarfärbemitteln), von Schwämmen und Wolle. Der Farbstoff, welcher in den genannten Stoffen vorhanden ist, wird zerstört, und damit verschwindet die Farbe. Deshalb wird es auch in der Kosmetik zum Bleichen gebräunten Teints verwendet. In der Photographie bedient man sich seiner zur Zerstörung gewisser Stoffe, welche der photographischen Platte schädlich sind. Wir kommen hierauf später noch zurück.

In der Chirurgie ist das Hydroperoxyd, welches unter dem Namen Perhydrol in den Handel gebracht wird, ein beliebtes Antiseptikum bei der Wundbehandlung; da bei seiner Zersetzung nur Wasser und Sauerstoff entstehen, werden bei seiner Verwendung durchaus keine schädlichen Stoffe oder Fremdkörper in die Wunde gebracht.

Ferner wirkt es als Gegengift bei Phosphorvergiftungen.

Achte Vorlesung.

Wir werden jetzt eine Gruppe von vier Elementen behandeln, welche durch die Tatsache als zusammengehörig betrachtet werden können, dass nicht nur sie selbst, sondern auch ihre Verbindungen, in vielen Hinsichten einander sehr ähnlich sind.

Es sind dies die Elemente Fluor, Chlor, Brom und Jod.

Alle vier vereinigen sich leicht mit Wasserstoff unter Bildung von Verbindungen, welche in wässeriger Lösung den Charakter starker Säuren besitzen. Weiter setzen sie sich mit Metallen zu Salzen um. Infolge dieses Verhaltens haben die obengenannten Elemente den gemeinschaftlichen Namen Salzbildner oder Halogene erhalten.

Wir wenden uns zuerst zur Besprechung des Elementes

Fluor ($F = 19$).

Dieses Element findet sich in der Natur nur äusserst selten im freien Zustande, und zwar eingeschlossen in einige Mineralien. Dagegen sind die Fluorverbindungen gar nicht selten; unter diesen sei vor allen der Flussspat (Fluorcalcium) genannt.

Das freie Fluor wurde erst vor zwanzig Jahren von Moissan dargestellt, und es wird sich sogleich zeigen, dass grosse Schwierigkeiten zu überwinden waren, um dieses Element aus einer seiner Verbindungen in Freiheit zu setzen.

Moissan unterwarf die Wasserstoffverbindung des Fluors, den Fluorwasserstoff, der Elektrolyse. Diese bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Verbindung leitet, da sie in reinem Zustande nicht in ihre Ionen zerfallen ist, die Elektrizität nicht. Um sie leitend zu machen, wurde sie mit dem gut leitenden Fluorkalium versetzt, der Verbindung des Metalls Kalium mit Fluor. Gläserne Apparate konnten nicht verwendet werden, weil, wie wir später noch sehen werden (S. 90), der Fluorwasserstoff Glas angreift, ätzt. Da das Fluor auf Wasser heftig einwirkt, wurde weiter auf vollständigen Ausschluss von Wasser viel Sorge verwendet. Moissan benutzte Apparate aus Platin oder Kupfer.

Das an der Anode gebildete Fluor, das sich in vollständig trocknen

Glasgefässen sammeln lässt, ist ein Gas von schwach gelbgrünlicher Farbe und durchdringendem Geruch. Es verflüssigt sich bei — 187° und erstarrt bei — 223°. Seine Gasdichte wurde, bezogen auf Sauerstoff, gleich 1·187 gefunden.

Das Fluor ist wohl das reaktionsfähigste Element. Es verbindet sich mit den meisten anderen Elementen direkt. Schwefel, Phosphor, fein verteilter Kohlenstoff, Natrium usw. setzen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Feuererscheinung mit dem Fluor um. Auch mit vielen Verbindungen reagiert es heftig: Wasser z. B. wird schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Fluorwasserstoff und Sauerstoff, dem Ozon beigemischt ist, zersetzt, und zwar nach der Gleichung:

$$2H_2O + 2F_2 = 4HF + O_2$$

Das Fluor ist äusserst giftig.

Von den Fluorverbindungen sei hier nur erwähnt der

Fluorwasserstoff, HF.

Diese schon 1781 von J. Meyer dargestellte Verbindung findet sich in den Gasausströmungen des Vesuvs. Sie bildet sich nicht nur durch direkte Vereinigung der Elemente, sondern auch durch Einwirkung von Fluor auf Wasserstoffverbindungen, von Wasserstoff auf gewisse Fluorverbindungen, — wie z. B. auf Fluorsilber oder Fluorblei — sowie schliesslich durch Umsetzungen zwischen Wasserstoffverbindungen und Fluorverbindungen.

Nach letztgenannter Methode wird der Fluorwasserstoff gewöhnlich gewonnen, indem man nämlich das Mineral Flussspat, dem die Formel CaF_2 zukommt, mit Schwefelsäure zusammenbringt.

Da der Vorgang, welcher sich hierbei abspielt, allgemeine Bedeutung für die Darstellung derartiger Verbindungen hat, und da wir ähnlichen Vorgängen noch häufig begegnen werden, wollen wir ihn etwas näher ins Auge fassen.

Gibt man CaF_2 und Schwefelsäure in ein geschlossenes Gefäss, so tritt beim Erwärmen eine Umsetzung ein; es entsteht ein wenig Fluorwasserstoff und das Calciumsalz der Schwefelsäure, $CaSO_4$. Bald aber macht die Reaktion Halt: es ist ein Gleichgewicht eingetreten, und wir haben alsdann nebeneinander CaF_2, H_2SO_4, HF und $CaSO_4$.

Während nun die Schwefelsäure eine wenig flüchtige Säure ist, ist der Fluorwasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig. Bieten wir ihm Gelegenheit, aus dem Gefäss zu entweichen, indem wir z. B. ein Gasableitungsrohr daran anbringen, so wird der bis dahin im Gefäss herrschende Gleichgewichtszustand gestört. Infolgedessen

setzt sich eine neue Menge Fluorcalcium mit der Schwefelsäure um, und da der hierbei gebildete Fluorwasserstoff stets fortgeleitet wird, wird der Vorgang weitergehen bis zur völligen Aufzehrung der Schwefelsäure, bzw. des Fluorcalciums. Mit anderen Worten: das Gleichgewicht wird völlig nach der Seite des Fluorwasserstoffs und des Calciumsulfats verschoben. Somit ist es möglich, die ursprünglich vorhandenen Stoffe (Schwefelsäure und Fluorcalcium) praktisch vollständig in Fluorwasser-

Fig 33.

stoff und Calciumsulfat umzusetzen. Der Vorgang verläuft dann genau nach dem Schema:

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2\,HF.$$

Weil der Fluorwasserstoff Glas heftig angreift, benutzt man zu seiner Darstellung gewöhnlich Apparate aus Blei (Fig. 33), das nur wenig an seiner Oberfläche angegriffen wird, indem es sich mit einer widerstandsfähigen Schicht von Fluorblei bedeckt.

Der Fluorwasserstoff ist oberhalb 19·5° ein farbloses Gas, das an

feuchter Luft weisse Nebel bildet, indem es mit Wasser eine weniger flüchtige Lösung gibt, die sich zu kleinen Tröpfchen verdichtet. Bei 19·5° verflüssigt er sich zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei starker Abkühlung zu einer durchsichtigen Masse erstarrt; diese schmilzt bei — 92·3°.

In Wasser ist der Fluorwasserstoff sehr löslich und folgt dem Henryschen Gesetze (S. 65) nicht. Die wässerige Lösung, welche Fluorwasserstoffsäure oder Flusssäure genannt wird, ist sauer, rötet demnach Lackmus und entwickelt z. B. mit Magnesium, Zink oder Eisen, Wasserstoff. Der Fluorwasserstoff ist in wässeriger Lösung nur wenig in seine Ionen (H' und F') zerfallen.

Auf der Haut erzeugt diese Säure erst weisse Flecke und bald darauf schmerzhafte Wunden; sie hat auch starke antiseptische Eigenschaften. In der Technik verwendet man sie zum Glasätzen. Bei der Besprechung des Siliciums, eines Bestandteiles des Glases, werden wir die sich dabei abspielenden Reaktionen näher betrachten. Hier sei nur erwähnt, dass man beim Ätzen das Glas mit Firnis oder mit einer Wachsschicht überzieht, in welche die zu ätzende Zeichnung mittels eines Stichels eingraviert wird. Nach der Einwirkung der Fluorwasserstoffsäure wird diese schützende Schicht vom Glase entfernt.

Die Fluorwasserstoffsäure wird in Flaschen aus Blei, Hartgummi oder Paraffin aufbewahrt, da sie diese Stoffe fast nicht angreift. Sauerstoffverbindungen des Fluors sind nicht bekannt.

Wir kommen nun zu dem zweiten der Gruppe der Halogene zugehörigen Element, dem

Chlor ($Cl = 35·45$).

Infolge seiner grossen Neigung, sich mit anderen Stoffen zu verbinden, wird es nicht im freien Zustande gefunden. Dagegen werden Chlorverbindungen, von welchen wir schon das Kochsalz oder Chlornatrium, $NaCl$, sowie den Chlorwasserstoff, mehrmals genannt haben, in reichlicher Menge in der Natur angetroffen. Die Entdeckung dieses Elements durch Scheele rührt aus dem Jahre 1774 her; dass es ein Element ist, wurde 1809 von Davy, sowie von einigen anderen Chemikern bewiesen.

Um Chlor darzustellen, kann man sich, prinzipiell gesprochen, aller Chlorverbindungen als Ausgangsmaterial bedienen.

Sehr einfach gelingt die Darstellung durch Elektrolyse einer wässerigen Lösung des Chlorwasserstoffs, der Verbindung von Chlor mit Wasserstoff. Man elektrolysiert in dem in Fig. 34 abgebildeten Apparate eine solche

Lösung zwischen Elektroden aus Retortenkohle, d. h. aus Kohlenstoff, wie er sich an den Wänden der Retorten in den Gasanstalten absetzt. Metallelektroden sind hier, wie sich sogleich ergeben wird, nicht anwendbar. An der Anode entwickelt sich unter diesen Verhältnissen Chlor, an der Kathode Wasserstoff.

Gewöhnlich stellt man sich Chlor aus Chlorwasserstoff her, indem man das Wasserstoffatom desselben oxydiert. Dieses gelingt leicht, wenn man Chlorwasserstoffgas, mit Sauerstoff oder Luft vermischt, über erhitzte Bimssteinstückchen leitet, welche zuvor mit einer Lösung von Kupfervitriol, einer Kupferverbindung, die wir später besprechen werden, getränkt und darauf ausgeglüht wurden. Unter dem Einflusse des Kupfervitriols, der hier die Reaktion zwischen Sauerstoff und Chlorwasserstoff katalytisch beschleunigt, wird der Wasserstoff des letzteren zu Wasser oxydiert, indem Chlor, nach der Gleichung

$$4\,HCl + O_2 = 2\,H_2O + 2\,Cl_2,$$

in Freiheit gesetzt wird. Dieses in der Technik häufig angewendete Verfahren heisst nach dem Chemiker, welcher es in die Technik einführte, der Deacon-Prozess.

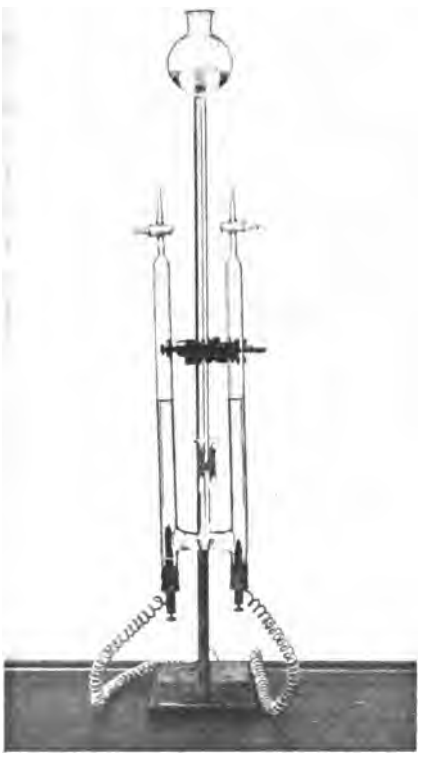


Fig. 34.

Statt mit freiem Sauerstoff, kann man den Wasserstoff des Chlorwasserstoffs auch mittels anderer Oxydationsmittel oxydieren. Im Laboratorium verwendet man hierzu gewöhnlich Braunstein, eine Sauerstoffverbindung des Metalls Mangan (S. 70); seine Zusammensetzung lässt sich durch die Formel MnO_2 wiedergeben.

Man gibt in einen Glaskolben (Fig. 35) grobe Stücke Braunstein, übergiesst sie mit einer gesättigten Lösung von Chlorwasserstoff in Wasser (konzentrierte Salzsäure) und erhitzt gelinde. Zu diesem Zweck wird der Kolben auf ein sog. Wasserbad gestellt, das ist ein Gefäss, in welchem Wasser zum Sieden erhitzt werden kann, und

welches so konstruiert ist, dass der Boden des zu erwärmenden Gefässes von den entwickelten Wasserdämpfen umspült wird. Weil Chlorgas Kork stark angreift, vermeidet man den Gebrauch von Korkpfropfen und benutzt soviel wie möglich Apparate mit eingeschliffenen Stopfen. Das nach der Gleichung:

$$4\,HCl + MnO_2 = MnCl_2 + 2\,H_2O + Cl_2$$

entwickelte Gas wird erst in einer Waschflasche (S. 63) durch wenig Wasser geleitet; dieses Wasser nimmt den etwa mitgerissenen Chlor-

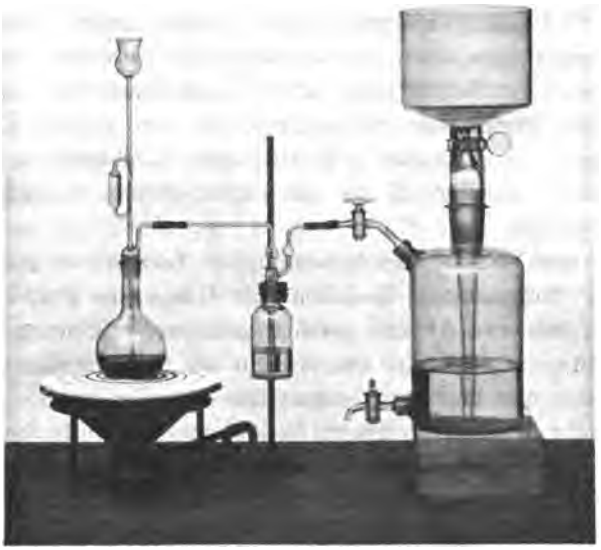


Fig. 35.

wasserstoff auf. Das Gas wird also „gewaschen". Nötigenfalls leitet man es noch durch eine Flasche mit konzentrierter Schwefelsäure, um es zu trocknen (S. 62). Chlorgas lässt sich nicht wie Wasserstoff oder Sauerstoff über Wasser auffangen, weil es sich, wie wir bald sehen werden, darin ziemlich stark löst. Auch Quecksilber ist als Absperrflüssigkeit hier nicht zu verwenden, weil es sich mit Chlor verbindet. Konzentrierte Schwefelsäure oder eine wässerige Kochsalzlösung (S. 94) würde sich dagegen sehr gut zu diesem Zweck eignen. Nun ist aber Chlor mehr als zweimal so schwer wie Luft, man fängt es daher besser in aufrecht stehenden Flaschen oder Zylindern auf, indem man dafür sorgt, dass

die das Gas zuführende Röhre bis auf den Boden des Gefässes reicht. Das zuströmende Chlor verdrängt dann allmählich die Luft.

Chlor ist ein gelbgrünes, unangehm riechendes Gas, das die Nasenschleimhaut heftig angreift.

Kühlt man es auf — 35° ab, so verflüssigt es sich zu einer gelben Flüssigkeit, die unter Atmosphärendruck bei — 33·6° siedet. Das flüssige Chlor kommt in Stahlbomben in den Handel. Bei 15° beträgt der Druck in diesen Bomben etwa 6 Atmosphären.

1 Liter Chlorgas wiegt bei 0° und 760 mm Druck 3·167 g. Die Dichte des flüssigen Chlors ist bei seinem Siedepunkt 1·557.

In Wasser löst sich das Chlor ziemlich stark; es entsteht dabei eine gelbliche Lösung, welche man Chlorwasser nennt. 1 Liter Wasser löst bei 10° 3 Liter Chlorgas; in der Lösung finden indes im Lichte gewisse Umsetzungen statt, die wir sogleich besprechen werden.

In wässerigen Salzlösungen ist die Löslichkeit des Chlors bei ein und derselben Temperatur viel geringer, als seine Löslichkeit in reinem Wasser, man kann es deshalb z. B. über einer Kochsalzlösung auffangen. Das Gasometer in Fig. 35 ist mit einer solchen Lösung als Sperrflüssigkeit gefüllt.

Sättigt man Wasser bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlor und kühlt unter fortgesetztem Einleiten des Gases die Flüssigkeit ab, so kristallisiert bei etwa 0° eine gelblich gefärbte Verbindung von der Zusammensetzung $Cl_2 + 8H_2O$ aus, welche bei 9·6° schmilzt.

Wir begegnen hier zum ersten Male dem Fall, dass ein Stoff mit sog. Kristallwasser kristallisiert. Es kommt sehr häufig vor, dass zumal feste Stoffe zur Bildung ihrer Kristalle eine gewisse Menge Wasser nötig haben, welches dann mehr oder weniger fest darin gebunden ist. Verlieren sie dieses Kristallwasser schon beim Liegen an der Luft, so sagt man: der Kristall verwittert. Bringt man einen kristallwasserhaltigen Kristall in die Luftleere eines Barometers, so sinkt das Quecksilber: ein Beweis, dass der Kristall in vacuo sein Kristallwasser, wenigstens teilweise, verliert. Die Spannung des Kristallwasserdampfes eines Stoffes hängt von der Temperatur ab, und zwar in dem Sinne, dass sie mit der Temperatur steigt.

Verwitterung wird eintreten, wenn der Kristallwasserdampf, bei gegebener Temperatur, eine grössere Spannung besitzt als der in der Luft befindliche Wasserdampf; dann wird das Kristallwasser also (teilweise) fortdestillieren: der Kristall verwittert.

Viele Stoffe vermögen, je nach der Temperatur, bei welcher sie sich aus ihren Lösungen bilden, mit einer wechselnden Anzahl Mole-

küle Kristallwasser zu kristallisieren. Wir werden noch Gelegenheit finden, hierauf zurückzukommen. Hier sei nur noch darauf hingewiesen, dass sich häufig die Farbe eines Kristalls ändert, wenn er sein Kristallwasser ganz oder teilweise verliert.

Das Chlor setzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit grosser Geschwindigkeit mit vielen Elementen um; bei erhöhter Temperatur mit fast allen. Mit Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff verbindet es sich indes nicht direkt.

Bringt man Chlor mit Wasserstoff im Dunkeln zusammen und überlässt das Gasgemisch sich selbst, so findet (praktisch) keine Umsetzung statt, d. h. die beiden Gase reagieren unter diesen Verhältnissen nur äusserst langsam miteinander. Im diffusen Tageslicht dagegen findet die Vereinigung mit merklicher Geschwindigkeit statt, in direktem Sonnenlicht sogar mit so grosser Geschwindigkeit, dass Explosion eintritt. Auch wenn man das Gemisch den Lichtstrahlen brennenden Magnesiums aussetzt, findet Explosion statt. Man nennt daher das Gemisch von Wasserstoff und Chlor auch Chlorknallgas.

Durch Temperaturerhöhung wird die Umsetzungsgeschwindigkeit der beiden Gase gleichfalls beschleunigt (S. 12). Wird z. B. eine Wasserstoffflamme in ein Gefäss mit Chlorgas eingeführt, so brennt sie fort, indem sich Chlorwasserstoff bildet.

Auch Phosphor verbindet sich unter Feuererscheinung mit Chlor. Dünnes Blattkupfer, sowie Antimonpulver, entzünden sich ebenfalls in diesem Gase, aber nur dann, wenn Spuren Wasser zugegen sind. War das Gas in einem Gasometer aufbewahrt worden, welches konzentrierte Schwefelsäure als Sperrflüssigkeit enthielt, ist also die Trocknung eine sehr scharfe gewesen, so bleibt die erwähnte Erscheinung aus.

Die Verbindungen des Chlors mit den Elementen nennt man, je nach ihrem Chlorgehalte, Chloride oder Chlorüre.

Aber auch mit vielen Verbindungen ist das Chlor, wie wir bald sehen werden, imstande, sich umzusetzen. So entzieht es vielen Wasserstoffverbindungen leicht den Wasserstoff, unter Bildung von *HCl*. Tränkt man z. B. ein Stück Papier mit Terpentinöl — einer Verbindung von Kohlenstoff und Wasserstoff — und bringt es in einen mit Chlor gefüllten Glaszylinder, so setzt sich der Kohlenstoff als schwarzes Pulver in Form von Russ ab; nebenbei bilden sich reichliche Mengen Chlorwasserstoffs. Mit Wasser gibt Chlor bei höherer Temperatur ebenfalls Chlorwasserstoff, indem nach der Gleichung:

$$2\,H_2O + 2\,Cl_2 = 4\,HCl + O_2,$$

Sauerstoff in Freiheit gesetzt wird. Dieselbe Umsetzung findet im Lichte

bei gewöhnlicher Temperatur statt, deshalb ist Chlorwasser im Dunkeln aufzubewahren.

Auf viele organische Farbstoffe, wie z. B. Lackmus und Indigo, wirkt Chlor bleichend, d. h. es entfärbt die Lösungen dieser Farbstoffe. Diese Eigenschaft kann zur Erkennung des freien Chlors benutzt werden.

Das Chlor hat antiseptische Eigenschaften und wird in der Technik in grossen Mengen verwendet, unter anderem zum Bleichen.

Von den Verbindungen des Chlors besprechen wir in erster Linie den

Chlorwasserstoff, HCl.

Diese Verbindung war schon im Altertum bekannt. Sie ist in den Gasen mancher Vulkane enthalten. In gelöstem Zustande kommt sie in einigen, vulkanischen Gegenden entspringenden Flüssen vor, sowie auch im Magensaft.

Chlorwasserstoff bildet sich, wie wir schon (S. 95) gesehen haben, sehr leicht aus den Elementen Wasserstoff und Chlor unter dem Einflusse des Sonnen-, sowie Magnesiumlichtes. Mischt man im Dunkeln ein Volumen Chlor mit einem Volumen Wasserstoff und setzt man die Mischung in einem Zylinder diffusem Licht aus, so sieht man die gelbliche Farbe des Gemisches allmählich verschwinden. Nach der Gleichung:

$$H_2 + Cl_2 = 2\,HCl$$

bildet sich Chlorwasserstoff.

Weiter lässt sich Chlorwasserstoff durch Einwirkung von Chlor auf Wasserstoffverbindungen darstellen (S. 95), sowie unter geeigneten Verhältnissen aus Chlorverbindungen mittels Wasserstoffs. Erhitzt man z. B. Chlorsilber, eine weisse Verbindung des Chlors mit dem Metall Silber, in einem Kugelrohr im Wasserstoffstrom, so entweicht Chlorwasserstoff, und es bildet sich freies Silber. Die Reaktion lässt sich durch folgende Gleichung verdeutlichen:

$$2\,AgCl + H_2 = 2\,Ag + 2\,HCl.$$

Endlich reagieren gewisse Wasserstoffverbindungen mit vielen Chlorverbindungen unter Freiwerden von Chlorwasserstoff. Erhitzen wir z. B. in einem Glaskolben Kochsalz (Chlornatrium) gelinde mit Schwefelsäure, so entweicht der Chlorwasserstoff gasförmig. Auch bei diesem Vorgang findet, wie bei der Gewinnung des Fluorwasserstoffs auseinandergesetzt wurde (S. 89 vgl. auch S. 61), eine Verschiebung des Gleichgewichts statt, infolge der Flüchtigkeit einer der entstehenden Verbindungen. Der Vorgang verläuft nach dem Schema:

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl.$$

Man kann den Chlorwasserstoff mittels konzentrierter Schwefelsäure trocknen, da das Gas darin nicht löslich ist, oder über Chlorcalcium, der Chlorverbindung des Metalls Calcium. Über Quecksilber wird es in der früher geschilderten Weise aufgefangen, bzw. aufbewahrt.

Im Handel findet man unter dem Namen Salzsäure eine Lösung von Chlorwasserstoff in Wasser. Tröpfeln wir diese in konzentrierte Schwefelsäure, so verbindet sich letztere mit dem Wasser; es wird gasförmiger Chlorwasserstoff aus der Lösung frei.

Chlorwasserstoff ist ein farbloses Gas von stechendem Geruch. An feuchter Luft bildet er weisse Nebel, weil mit dem Wasser der Luft eine Lösung entsteht, die sich in Form winzig kleiner Tröpfchen abscheidet; diese bilden den Nebel.

1 Liter *HCl* wiegt bei 0° und 760 mm 1·628 g.

Setzt man das Gas starker Kälte aus, so verdichtet es sich zu einer farblosen Flüssigkeit, welche unter 760 mm Druck bei — 70° siedet und bei — 112·5° erstarrt.

Chlorwasserstoff ist in Wasser äusserst löslich. Ebenso wie der Fluorwasserstoff folgt er jedoch hierbei nicht dem Henryschen Gesetz (S. 65). 1 Liter Wasser löst bei 0° etwa 500 Liter *HCl*, bei 20° 440 Liter. Beim Erhitzen der Lösung entweicht ein Teil des gelösten Gases, und bei einem Drucke von 760 mm destilliert bei 110° eine etwa 20%ige Lösung über. Die gesättigte Lösung raucht an der Luft, weil sie gasförmigen Chlorwasserstoff verliert, welcher die oben erwähnten Nebel bildet.

Während trockner Chlorwasserstoff, ebenso wie das trockne, verflüssigte Gas, blaues Lackmuspapier (das ist ungeleimtes Papier, welches mit einer Lackmuslösung imprägniert und sodann getrocknet worden ist) nicht rötet, also keine sauren Eigenschaften besitzt, reagiert seine wässerige Lösung stark sauer. Unter dem Einflusse des Wassers findet nämlich elektrolytische Dissoziation statt, das heisst, eine gewisse Zahl Chlorwasserstoffmolekeln werden in Wasserstoff- und Chlorionen gespalten. Die Wasserstoffionen erteilen, wie wir früher (S. 49) gesehen haben, der Lösung den sauren Charakter.

Die rohe Salzsäure oder Chlorwasserstoffsäure des Handels hat gewöhnlich, infolge von darin gelösten Eisenverbindungen, eine gelbe Farbe; die reine Säure ist farblos.

Im Handel findet man Salzsäure von sehr verschiedener Konzentration. Eine 25%ige Säure ist offizinell unter dem Namen reiner Salzsäure bekannt, eine halb so starke nennt man offizinell verdünnte Salzsäure.

Der Gehalt einer Salzsäure an HCl lässt sich durch Titrieren mittels einer Natriumhydroxydlösung von bekanntem Gehalt bestimmen, wie wir bereits früher (S. 54 und 55) auseinandergesetzt haben.

Bei höherer Temperatur wirkt Salzsäure auf Sauerstoff ein, indem sich Wasser und Chlor bilden. Dies ist aber in scheinbarem Widerspruch mit der früher (S. 95) mitgeteilten Reaktion, wo wir Wasser auf Chlor einwirken liessen. Die nähere Untersuchung des Vorgangs hat nun auch hier gelehrt, dass sich bei jeder Temperatur ein Gleichgewicht (S. 35 und 61) einstellt, das sich durch folgende Gleichung ausdrücken lässt:

$$2\,Cl_2 + 2\,H_2O \rightleftarrows 4\,HCl + O_2.$$

Viele Metalle reagieren, wie bereits öfters erwähnt, mit Salzsäure unter Entwicklung von Wasserstoff. Bringt man z. B. Magnesiumpulver, Zinkstreifen oder Eisennägel in verdünnte Salzsäure, so verbinden sich die Metalle mit dem Chlor zu Chloriden, welche in der Lösung zum Teil elektrolytisch dissoziiert sind, indem Wasserstoff frei wird. Der Vorgang lässt sich folgenderweise darstellen:

$$Zn + 2\,HCl = H_2 + ZnCl_2.$$

Auch auf Metalloxyde, sowie auf Hydroxyde, wirkt Salzsäure sehr leicht ein, indem der Wasserstoff der Säure mit dem Sauerstoff des Oxyds, bzw. mit der Hydroxylgruppe des Hydroxyds, Wasser bildet, während das Chlor sich mit dem Metall zu einem Chlorid verbindet.

Die Chloride sind, mit Ausnahme einiger weniger, in Wasser löslich und stark elektrolytisch dissoziiert.

Zu den (praktisch) unlöslichen Chloriden gehört das Chlorid des Silbers ($AgCl$), das sich immer dort bildet, wo Chlorionen mit Silberionen zusammentreffen. Es ist eine weisse, amorphe Verbindung, welche sich als käsiger Niederschlag zeigt, wenn man eine wässerige Lösung eines Chlorids mit derjenigen eines Silbersalzes vermischt. Weil diese Fällung noch bei sehr grosser Verdünnung der sich umsetzenden Stoffe auftritt, benutzt man diese Reaktion immer, wenn es den Nachweis von Chlorionen gilt.

Durch den elektrischen Strom wird die Salzsäure gleichfalls zersetzt, und es bildet sich, wie wir bereits gesehen haben (S. 92), an der Kathode Wasserstoff, an der Anode Chlor. Messen wir die entwickelten Gasmengen in dem in Fig. 34 abgebildeten Apparat, nachdem wir den Strom einige Zeit haben wirken lassen, bis sich die oberhalb der Anode befindliche Flüssigkeit mit Chlor gesättigt hat, so finden wir, dass sich in gleichen Zeiten von beiden Gasen gleiche Raumteile entwickeln. Mischen wir die entwickelten Gase im Dunkeln, oder fangen wir sie,

einfacher, gleich in demselben Gefäss auf, so erhalten wir Chlorknallgas. Lassen wir die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff in einem geeigneten Apparat, z. B. einer starken, mit zwei Glashähnen verschlossenen Röhre vor sich gehen (Fig. 36), so zeigt sich nach dem Versuch das Volumen unverändert. Man überzeugt sich davon leicht durch Öffnen eines der Hähne, während sich seine Öffnung unter Quecksilber befindet. Das Quecksilber steigt nicht in die Röhre, und es entweicht ebensowenig Gas daraus. Öffnet man die Röhre aber über Wasser, so strömt es mit Gewalt ein, weil sich der gebildete Chlorwasserstoff sofort löst, und erfüllt die Röhre ganz.

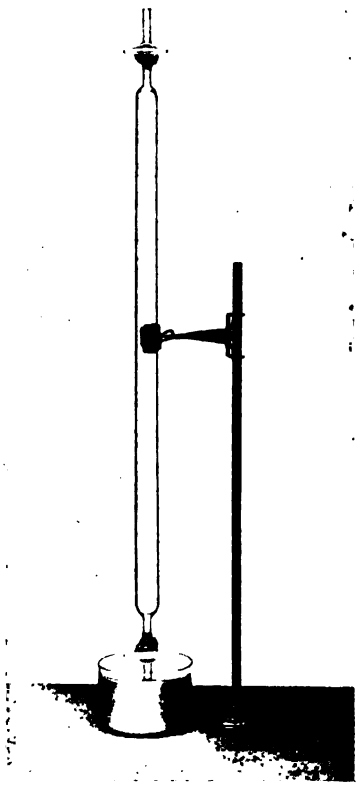


Fig. 36.

Aus einem Raumteile Chlor und einem Raumteile Wasserstoff bilden sich also zwei Raumteile Chlorwasserstoff. Weil nach der Avogadroschen Regel diese zwei Raumteile der Verbindung dieselbe Zahl Molekeln enthalten müssen, wie die zwei Raumteile des Gasgemisches, können wir schreiben:

1 Molekel Chlor + 1 Molekel Wasserstoff
= 2 Molekeln Chlorwasserstoff.

Da eine Molekel Chlorwasserstoff wenigstens 1 Atom Chlor und 1 Atom Wasserstoff enthalten muss, ziehen wir den Schluss, wie wir dies auch früher S. 23 für den Sauerstoff getan haben, dass eine Molekel Wasserstoff, sowie eine Molekel Chlor, aus wenigstens zwei Atomen besteht.

Salzsäure findet nicht nur im Laboratorium, sowie in der Medizin, sondern auch in der Technik vielfach Verwendung.

Obgleich das Chlor sich nicht direkt mit Sauerstoff verbindet, so kennt man doch mehrere Verbindungen dieser Elemente. Wir wenden uns zuerst zur Besprechung der einfachsten Chlorsauerstoffverbindung; sie hat die Zusammensetzung Cl_2O und trägt den Namen

Chlormonoxyd, Cl_2O.

Diese Verbindung wurde 1834 von Balard entdeckt. Man stellt sie dar durch Einwirkung von Chlor auf gelbes Quecksilberoxyd, nach der Gleichung:

$$HgO + 2Cl_2 = Cl_2O + HgCl_2.$$

Der Apparat, in welchem sich die Reaktion vollzieht, ist zu kühlen, weil das Chloroxyd sich bei höherer Temperatur schnell zersetzt.

Das Chlormonoxyd ist bei gewöhnlicher Temperatur ein gelbbraunes Gas von unangenehmem Geruch, das sich bei 5° verflüssigt. Sein Molekulargewicht hat sich zu 86·90 ergeben.

Es ist gefährlich, mit dieser Verbindung zu experimentieren, weil sie, zumal im flüssigen Zustande, äusserst leicht explodiert. Diese Explosionsfähigkeit lässt sich dadurch erklären, dass das Chlormonoxyd eine endotherme Verbindung ist, dass also bei seiner Zersetzung Wärme frei wird. Dadurch nimmt seine Zerfallgeschwindigkeit stark zu (S. 12), und da sich infolge der entwickelten Wärme die gasförmigen Zersetzungsprodukte auf hohe Temperatur erhitzen, wird der Druck dermassen steigen, dass Explosion stattfindet, vorausgesetzt, dass die Zersetzung im geschlossenen Gefäss vor sich geht. Aber auch im offnen Gefässe kann sie stattfinden, wenn die plötzlich entstandenen Gase nicht schnell genug einen Ausweg finden (vgl. beim Knallgas S. 58).

Das Chlormonoxyd hat stark oxydierende Eigenschaften. Leitet man es in Wasser, so löst es sich leicht darin; die erhaltene Lösung reagiert sauer und enthält eine neue Verbindung, die

Unterchlorige Säure, $HOCl$,

welche sich nach der Gleichung:

$$Cl_2O + H_2O = 2HOCl$$

gebildet hat.

Man kennt, wie wir später noch sehen werden, viele Verbindungen, welche sich mit Wasser zu Säuren umsetzen; man nennt sie Säureanhydride. Das Chlormonoxyd ist demnach Unterchlorigsäureanhydrid.

Die unterchlorige Säure, $HOCl$, kennt man nur in wässeriger Lösung. Sie wurde 1834 von Balard zuerst dargestellt. Versucht man, die Lösung der Säure durch Wasserentziehung zu konzentrieren, so bildet sich nach dem Schema:

$$2HOCl = Cl_2O + H_2O$$

wieder Wasser und das Anhydrid.

Eine wässerige Lösung der Säure entsteht auch, wenn man Chlorwasser dem diffusen Lichte aussetzt, und zwar nach der Gleichung:

$$Cl_2 + H_2O = HOCl + HCl.$$

Chlorwasser ist demnach, wie bereits früher erwähnt wurde, unter Lichtabschluss aufzubewahren (S. 96).

Die verdünnte Lösung der unterchlorigen Säure ist farblos und hat einen stechenden Geruch. *HOCl* gibt leicht seinen Sauerstoff ab und hat deshalb oxydierende Eigenschaften. So wird z. B. die Salzsäure unter bestimmten Umständen von der unterchlorigen Säure zu Chlor oxydiert:

$$HOCl + HCl = Cl_2 + H_2O.$$

Da aber auch der entgegengesetzte Vorgang stattfindet, wie wir soeben auseinandersetzten, stehen wir hier wiederum einem Gleichgewicht gegenüber und fassen die beobachteten Tatsachen am einfachsten in die Gleichung:

$$HOCl + HCl \rightleftarrows Cl_2 + H_2O$$

zusammen.

Die unterchlorige Säure besitzt bleichende Eigenschaften; sie lassen sich dadurch nachweisen, dass man ein Stück blaues Lackmuspapier in die wässerige Säurelösung taucht: anfangs tritt Rötung ein, der aber alsbald eine Entfärbung folgt.

Das Wasserstoffatom der unterchlorigen Säure lässt sich durch Metallatome ersetzen. Die dabei entstehenden Salze nennt man Hypochlorite. Sie bilden sich, wenn man in eine verdünnte Lösung einer Base, z. B. Natriumhydroxyd, bei gewöhnlicher Temperatur Chlor einleitet. Der Prozess verläuft nach folgendem Schema:

$$2NaOH + Cl_2 = NaOCl + NaCl + H_2O.$$

Die Reaktion ist der Einwirkung des Wassers auf Chlor, also der Zersetzung des Chlorwassers, analog. Man kann sich vorstellen, dass ein Chloratom sich mit dem Natriumatom einer Molekel *NaOH* zu *NaCl* verbindet, während ein zweites Chloratom mit der Hydroxylgruppe *HOCl* bildet. Die entstandene unterchlorige Säure wird aber sofort von einer zweiten Molekel *NaOH* umgesetzt.

Die in Wasser löslichen Hypochlorite lassen sich auch durch Elektrolyse löslicher Metallchloride darstellen. Eine wässerige Lösung von Kochsalz, *NaCl*, gibt z. B. bei der Elektrolyse Chlor und *NaOH*; diese beiden Verbindungen wirken dann sofort im obenerwähnten Sinne aufeinander ein.

Leitet man Chlor über gelöschten Kalk, das ist Calciumhydroxyd,

so bildet sich analog der Umsetzung zwischen $NaOH$ und Cl das Calciumhypochlorit, $Ca(OCl)_2$, nach der Gleichung:

$$2\,Ca(OH)_2 + 2\,Cl_2 = Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2\,H_2O.$$

Das Rohprodukt der Reaktion nennt man Chlorkalk. Darunter versteht man also ein Gemisch aus Calciumhypochlorit und Calciumchlorid, das gewöhnlich noch überschüssigen Kalk enthält. Wir werden später noch ausführlicher darauf zurückkommen.

Die wässerigen Lösungen der Hypochlorite, welche man natürlich auch durch Zusammenbringen der wässerigen Säurelösung mit der entsprechenden Menge der betreffenden Base darstellen kann, reagieren nicht neutral, wie man erwarten sollte, sondern basisch, oder, wie man statt dessen auch sagt: alkalisch. Diese auffallende Tatsache wollen wir hier näher ins Auge fassen, da uns hier zum ersten Male eine Erscheinung entgegentritt, der wir auch später, in anderen Fällen, begegnen werden.

Die unterchlorige Säure ist in wässeriger Lösung teilweise in ihre Ionen $H^{\cdot}$ und ClO' zerfallen, jedoch nur zu einem geringen Betrage: sie ist demnach eine schwache Säure. Treffen $H^{\cdot}$- und ClO'-Ionen in einer Lösung zusammen, so werden sie sich also so lange miteinander verbinden, bis sie nahezu vollständig verschwunden sind, unter Bildung der wenig dissoziierten unterchlorigen Säure. Die Hypochlorite dagegen sind in wässeriger Lösung, wie fast alle Salze, in weitem Masse elektrolytisch gespalten, in Metall- und ClO'-Ionen. Das Wasser schliesslich ist ebenfalls elektrolytisch dissoziiert, in $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen; zwar erreicht seine Dissoziation, welche sich durch die Gleichung:

$$HOH \rightleftarrows H^{\cdot} + OH'$$

veranschaulichen lässt, nur einen sehr geringen Wert, aber er ist doch ganz genau bestimmt und sehr exakt zu messen.

Ist das Gleichgewicht zwischen HOH und seinen Ionen eingetreten, und wird eines der Dissoziationsprodukte ($H^{\cdot}$ bzw. OH') in irgend welcher Weise fortgenommen, so stellt sich das Gleichgewicht sofort wieder her, indem eine neue Menge undissoziierten Wassers in seine Ionen zerfällt.

Denken wir uns nun eine verdünnte Hypochloritlösung, etwa die des Natriumhypochlorits, und fassen wir ein bestimmtes Volumen davon ins Auge, so befinden sich darin nebeneinander: eine gewisse Anzahl $Na^{\cdot}$-Ionen, ClO'-Ionen, $H^{\cdot}$-Ionen und OH'-Ionen. Es liegt also der oben erwähnte Fall vor, dass $H^{\cdot}$-Ionen und ClO'-Ionen nebeneinander in Lösung vorkommen. Diese Ionen werden also zu undissoziierter unterchloriger Säure zusammentreten. In dem betrachteten Volumen

Lösung sind nun viel mehr ClO'-Ionen als H'-Ionen vorhanden, denn, ceteris paribus, ist $NaOCl$ stark dissoziiert, HOH dagegen sehr wenig. Bei der Bildung der undissoziierten Säure werden also die H'-Ionen zunächst aufgebraucht, alsbald werden sie aber durch Zerfall einer weiteren Menge HOH nachgeliefert, es bildet sich wieder $HOCl$, und dies geht so lange vor sich, bis sich diejenige Menge undissoziierter unterchloriger Säure gebildet hat, die in dem betreffenden Volumen Lösung und bei der herrschenden Verdünnung überhaupt bestehen kann. Zum Schlusse bleibt also eine gewisse Anzahl OH'-Ionen des Wassers in der Lösung übrig; sie sind es, die der Flüssigkeit die basische Reaktion erteilen. Die freie, nicht dissoziierte Säure erteilt der Lösung ihren spezifischen Geruch.

Wir werden dieser Erscheinung, der Einwirkung des Wassers auf die Salze schwacher Säuren, wie bereits oben betont, noch häufig begegnen. Man nennt sie Hydrolyse, doch sei hier schon bemerkt, dass sie auch eintritt, wenn Wasser auf die Salze schwacher Basen einwirkt.

In dem besprochenen Falle, der sich durch die Gleichung:

$$Na'OCl' + H'OH' = HOCl + Na'OH'$$

zum Ausdruck bringen lässt, verläuft also neben der elektrolytischen Spaltung eine hydrolytische.

Ebenso wie die freie Säure wirken auch die Hypochlorite oxydierend. Schüttelt man z. B. eine Natriumhypochloritlösung mit Quecksilber, so bildet sich dessen Oxyd, und zwar nach der Gleichung:

$$NaOCl + Hg = HgO + NaCl.$$

Auch besitzen die löslichen Salze der unterchlorigen Säure bleichende Wirkung, wie die freie Säure selbst.

Eine wässerige Lösung eines Hypochlorits gibt bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich Sauerstoff ab. Setzt man aber Spuren gewisser Metalloxyde, z. B. Kobaltoxyd zu, so wird reichlich Sauerstoff entwickelt. Das Kobaltoxyd wirkt hier als positiver Katalysator, also beschleunigend.

Die Hypochlorite werden in der Technik als Bleichmittel benutzt.

Erhitzt man die Lösung eines Hypochlorits, so bildet sich ein anderes Salz, und zwar ein Salz der Säure $HClO_3$, welche man

Chlorsäure, $HClO_3$,

nennt. So gibt z. B. eine Natriumhypochloritlösung beim Kochen, nach dem Schema:

$$3NaOCl = 2NaCl + NaClO_3$$

Chlornatrium und das Natriumsalz der Chlorsäure.

Die Salze dieser Säure nennt man Chlorate. Während man Hypochlorite durch Einleiten von Chlor in eine Baselösung gewöhnlicher Temperatur gewinnt, erhält man Chlorate, wenn man Chlor in eine konzentrierte warme Lösung einer Base einleitet. So gibt z. B. Kaliumhydroxyd, die Base des Kaliums, mit Chlor in der Wärme Kaliumchlorat, das beim Abkühlen der Flüssigkeit auskristallisiert, weil es in Wasser wenig löslich ist.

Schreiben wir die Gleichung, welche diese Umsetzung darstellen soll, in die Form:

$$KOH + Cl_2 = KClO_3 + KCl + H_2O,$$

so ist sie natürlich nicht richtig, da auf beiden Seiten des Gleichheitszeichens nicht dieselbe Anzahl von Kalium-, Sauerstoff-, Wasserstoff- und Chloratomen vorkommt. Wir müssen sie also durch Zusatz gewisser Zahlenkoeffizienten „schliessend" machen (S. 27). Folgender Weg führt dabei zum Ziel: wir nennen die vorläufig noch unbekannten Koeffizienten, welche wir zu suchen haben, a, b, c, d und e. Dann geht unsere Reaktionsgleichung in die folgende über:

$$aKOH + bCl_2 = cKClO_3 + dKCl + eH_2O.$$

Also stehen links rechts von dem Gleichheitszeichen

a Atome Kalium	$c + d$ Atome Kalium
a Atome Sauerstoff	$3c + e$ Atome Sauerstoff
a Atome Wasserstoff	$2e$ Atome Wasserstoff
$2b$ Atome Chlor	$c + d$ Atome Chlor.

Da nun (vgl. S. 27) die Anzahl der links stehenden Atome eines jeden Elements gleich der rechtsstehenden Anzahl des gleichen Elements sein muss, erhalten wir die Gleichungen:

$$\begin{aligned} a &= c + d \\ a &= 3c + e \\ a &= 2e \\ 2b &= c + d. \end{aligned}$$

Wir haben also vier Gleichungen mit fünf Unbekannten. Im allgemeinen lässt sich ein solches Problem nicht lösen, da aber die Koeffizienten nur Verhältniszahlen vorstellen, können wir einen derselben beliebig wählen.

Setzen wir $c = 1$, so erhalten wir die Gleichungen:

$$a = 1 + d$$
$$a = 3 + e$$
$$a = 2e$$
$$2b = 1 + d.$$

Diese vier Gleichungen mit vier Unbekannten können wir nach a, b, d und e auflösen.

Wir finden:

$$a = 6$$
$$b = 3$$
$$d = 5$$
$$e = 3.$$

Damit geht unsere Reaktionsgleichung in die folgende über:

$$6KOH + 3Cl_2 = KClO_3 + 5KCl + 3H_2O,$$

welche jetzt „schliessend" geworden ist.

Wollen wir mit Hilfe dieser Gleichung z. B. die Frage beantworten, wieviel Liter Chlor, gemessen bei 0° und 760 mm Druck, zur Darstellung von 61·3 g Kaliumchlorat, $KClO_3$, nötig sind, so führt folgende Überlegung zum Ziel:

Unsere Gleichung besagt, dass 3 Mole Chlor 1 Mol, bzw. (39·15 + 35·45 + 3 × 16 =) 122·6 g $KClO_3$ liefern. (Vgl. die Tabelle auf S. 26.) Nun nimmt ein Mol Chlor, wie ein Mol eines jeden beliebigen Gases, bei 0° und 760 mm Druck ein Volumen von 22·4 Litern ein (S. 28). Zur Bildung von 122·6 g $KClO_3$ sind demnach 3 × 22·4 Liter Chlor nötig, und die gesuchte Anzahl (x) Liter Chlor, welche für 61·3 g $KClO_3$ erforderlich sind, ergibt sich aus dem Ansatze:

$$122{\cdot}6 : 3 \times 22{\cdot}4 = 61{\cdot}3 : x$$

oder
$$x = 3 \times 22{\cdot}4 \times \frac{61{\cdot}3}{122{\cdot}6} = 33{\cdot}6 \text{ Liter},$$

bei 0° und 760 mm Druck gemessen.

Auch kompliziertere Fragen können wir jetzt leicht mittels unserer Gleichungen lösen, so z. B. die folgende: wieviel Gramm Braunstein, MnO_2, sind nötig zur Darstellung von 245·2 g Kaliumchlorat?

Die Gleichungen, welche die bei dieser Darstellung stattfindenden Vorgänge vorstellen, sind:

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O \text{ (S. 93)}$$

und
$$6KOH + 3Cl_2 = KClO_3 + 5KCl + 3H_2O \text{ (s. o.)}.$$

Die obere Gleichung besagt, dass zur Gewinnung eines Mols Chlor ein Mol, bzw. (55·0 + 2 × 16 =) 87 g MnO_2 nötig sind, die untere,

dass 1 Mol Kaliumchlorat 3 Mole Chlor verbraucht; zu seiner Bildung sind also auch 3 Mole MnO_2 erforderlich.

Demnach können wir schreiben:

$$3 \times 87 : 122{\cdot}6 = x : 245{\cdot}2$$

oder

$$x = 3 \times 87 \times \frac{245{\cdot}2}{122{\cdot}6} = 522\,\text{g}\ MnO_2.$$

Die freie Chlorsäure, $HClO_3$, welche 1814 von Gay-Lussac isoliert wurde, lässt sich bequem aus ihrem Silbersalz, dem Silberchlorat, $AgClO_3$, darstellen, indem man dessen Lösung mit der zur Ausfällung des Silberions genau ausreichenden Menge Salzsäure versetzt. Es bildet sich dann (praktisch) unlösliches Chlorsilber, das man durch Filtrieren von der gelöst bleibenden Chlorsäure trennt. Durch vorsichtiges Eindampfen der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum erhält man daraus eine konzentriertere Säure, welche 40% $HClO_3$ enthält und eine farblose Lösung bildet, von der Dichte 1·28 bei 14°. Versucht man, die Säure weiter zu konzentrieren, so zersetzt sie sich nach der Gleichung:

$$3\,HClO_3 = HClO_4 + 2\,O_2 + Cl_2 + H_2O,$$

indem sich unter Chlor- und Sauerstoffentwicklung eine neue Säure bildet, die Überchlorsäure genannt wird.

Chlorsäure ist in Wasser beträchtlich elektrolytisch dissoziiert, in $H^{\cdot}$- und ClO_3'-Ionen, ist also eine starke Säure. Da ihre wässerigen Lösungen, sowie die ihrer Salze nicht Chlorion, sondern Chloration, ClO_3', enthalten, erzeugt Silberion darin keinen Niederschlag.

Die Chlorsäure hat stark oxydierende Eigenschaften. Salzsäure z. B. wird zu Chlor oxydiert. Auch die Chlorate haben oxydierende Wirkung, weil sie ihren Sauerstoff leicht abgeben. Erhitzt man z. B. Kaliumchlorat, so entwickelt sich nach der Gleichung:

$$2\,KClO_3 = KClO_4 + O_2 + KCl$$

Sauerstoff, indem sich ein Salz der soeben erwähnten Überchlorsäure bildet.

Setzt man dem Chlorat gewisse Stoffe zu, wie z. B. Braunstein oder Eisenoxyd, so verläuft die Sauerstoffentwicklung schon bei niedrigerer Temperatur mit grosser Geschwindigkeit; dabei wird die ganze Menge des Sauerstoffs frei, wie wir bei der Darstellung dieses Gases schon besprochen haben. Der Braunstein und das Eisenoxyd wirken bei dieser Reaktion katalytisch.

Bringt man die Chlorate mit leicht oxydierbaren Stoffen zusammen, z. B. mit Schwefel oder Phosphor, so ist dabei mit grosser Vorsicht zu

verfahren, weil eine geringe Steigerung der Temperatur, z. B. durch Reiben, schon genügt, um die Oxydationsgeschwindigkeit derartig zu beschleunigen, dass Explosion eintritt. Die

Überchlorsäure, $HClO_4$,

welche 1815 von Stadion entdeckt wurde, findet sich in der Natur in Form ihres Natriumsalzes, dem Natriumperchlorat, in Chile.

Erhitzt man dieses Salz mit Schwefelsäure, so bildet sich nach der Gleichung:

$$KClO_4 + H_2SO_4 = KHSO_4 + HClO_4$$

Überchlorsäure, welche überdestilliert.

Sie bildet eine farblose, rauchende Flüssigkeit von stechendem Geruch. Sie lässt sich nur im Vakuum destillieren, weil sie sich schon oberhalb 70° ziemlich stark zersetzt (vgl. S. 82). Ihre Dichte bei 15° ist 1·78.

Mit Wasser bildet die Überchlorsäure mehrere kristallisierte Verbindungen.

Sie ist in wässeriger Lösung sehr weitgehend elektrolytisch gespalten, hat somit stark saure Eigenschaften.

Die reine Überchlorsäure ist für viele Stoffe ein starkes Oxydationsmittel. Bringt man die reine Säure mit Holzkohle oder Papier zusammen, so findet die Oxydation so heftig statt, dass Explosion eintritt. Die verdünnte Säure dagegen ist weit beständiger und wirkt auf viele oxydierbare Stoffe gar nicht ein; Indigolösung wird von ihr nicht entfärbt. Man benutzt Überchlorsäure in der analytischen Praxis.

Man kennt noch einige andere Chlorsauerstoffverbindungen, doch würde uns ihre Besprechung zu weit führen.

Neunte Vorlesung.

Dem Chlor in sehr vielen Beziehungen ähnlich ist das

Brom ($Br = 79{\cdot}96$).

Dieses Element, das sich aus denselben Gründen, wie das Chlor, in der Natur nicht im freien Zustande findet, wurde 1826 von **Balard** entdeckt.

Brommetalle (Bromide) sind in der Natur ziemlich verbreitet, kommen aber nicht in so grossen Mengen vor, wie die Chloride. In fester Form finden sie sich in den Salzablagerungen von Stassfurt und von Tarentum in Amerika, in gelöstem Zustande in vielen Mineralwässern, sowie im Meerwasser und in vielen darin lebenden Pflanzen und Tieren.

Um Brom aus den Bromiden darzustellen, behandelt man deren wässerige Lösung mit Chlor; das Chlor vereinigt sich mit dem betreffenden Metall, während das Brom frei wird. Der Vorgang lässt sich, wenn man z. B. Bromnatrium verwendet, durch folgende Gleichung darstellen:

$$2\,NaBr + Cl_2 = 2\,NaCl + Br_2.$$

Weiter erhält man Brom durch Oxydation seiner Wasserstoffverbindung, des Bromwasserstoffs, nach Methoden, welche der Darstellung des Chlors völlig analog sind, z. B. durch Oxydation mit Braunstein.

Durch Behandlung eines Bromids mit Schwefelsäure, in Gegenwart eines Oxydationsmittels, z. B. Braunstein, lässt sich das Brom gleichfalls leicht erhalten. Man erhitzt das Gemisch, wobei das gebildete Brom überdestilliert. Der Vorgang verläuft nach folgender Gleichung:

$$2\,NaBr + 3\,H_2SO_4 + MnO_2 = MnSO_4 + 2\,NaHSO_4 + Br_2 + 2\,H_2O.$$

Das erhaltene, rohe Brom wird, um es zunächst zu trocknen, mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt und darauf nochmals destilliert. Es bildet eine dunkelrote, bewegliche Flüssigkeit und hat, wie der Name andeutet, einen sehr unangenehmen, stechenden Geruch. Es verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur stark, siedet unter 760 mm Druck bei 63° und erstarrt bei —7·3° zu roten Kristallen. Seine Dichte bei 0° ist 3·18.

Brom löst sich in Wasser; die braunrote Lösung wird Bromwasser genannt. In vielen anderen Flüssigkeiten, z. B. Alkohol, Chloroform, Äther, Schwefelkohlenstoff usw. ist das Brom ebenfalls löslich. Während sich aber z. B. bei 20° in 100 g Wasser nur etwa 3·5 g Brom lösen, ist der Schwefelkohlenstoff mit Brom in allen Verhältnissen mischbar, das heisst das Brom ist in dieser Flüssigkeit unbegrenzt (unendlich) löslich.

Vielen Elementen gegenüber verhält sich das Brom wie das Chlor, nur verbindet es sich im allgemeinen weniger energisch mit ihnen. Phosphor und Antimonpulver verbinden sich unter Feuererscheinung mit flüssigem Brom, ebenso die Metalle Kalium und Aluminium. Natrium dagegen kann man mit Brom kochen, ohne dass es irgendwie darauf einwirkt. Auch Wasserstoff verbindet sich erst bei höherer Temperatur merklich mit Brom; das Licht ist ohne Einwirkung auf ein Gemisch dieser Elemente.

Wie das Chlor, hat auch das Brom bei Gegenwart von Wasser oxydierende und bleichende Eigenschaften.

Brom ist äusserst giftig, weil es die Schleimhäute heftig angreift. In der Medizin und in der Technik findet es Verwendung. Es ist ein sehr kräftiges Antiseptikum.

Eine wichtige Bromverbindung ist der

Bromwasserstoff, *HBr*.

Diese Verbindung kommt äusserst selten in der Natur vor; sie wurde 1826 von Balard entdeckt.

Bromwasserstoff bildet sich aus seinen Elementen, so z. B. wenn man einen Strom Wasserstoffgas über schwach erhitztes Brom leitet und das Gasgemisch anzündet. Es entweichen dann weisse Nebel von Bromwasserstoffsäure, welche, wie es ja beim Chlorwasserstoff auch der Fall ist, mit dem Wasserdampf der Luft kleine Tröpfchen, bzw. Nebel, bilden.

Sehr bequem geht die Vereinigung von statten, wenn man ein Gemisch von Wasserstoff und Bromdampf über schwach erhitztes Platinmohr leitet, das in diesem Falle wieder katalytisch beschleunigend wirkt. Das gebildete Bromwasserstoffgas lässt sich nicht mittels Schwefelsäure trocknen, weil es von dieser, wie wir später sehen werden, unter Brombildung oxydiert wird. Man trocknet es daher mittels Chlorcalciums.

Durch die Einwirkung von Wasserstoff auf einige Bromverbindungen, unter geeigneten Verhältnissen, sowie durch die Reaktion von

Brom auf viele Wasserstoffverbindungen lässt sich Bromwasserstoff gleichfalls darstellen.

Ein Beispiel der ersten dieser beiden Darstellungsweisen ist die Einwirkung von Wasserstoff auf Bromsilber:

$$2\,AgBr + H_2 = Ag_2 + 2\,HBr.$$

Zur Erläuterung der zweiten kann man z. B. Wasser, in welchem Schwefelwasserstoff, H_2S, gelöst ist, eine übelriechende Verbindung von Schwefel mit Wasserstoff, welche wir später ausführlich besprechen werden, mit Brom schütteln. Die Farbe des Broms sowie der Geruch des Schwefelwasserstoffs verschwinden, und unter Abscheidung von Schwefel bildet sich Bromwasserstoff, der im Wasser gelöst bleibt. Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung andeuten:

$$H_2S + Br_2 = 2\,HBr + S.$$

Endlich kann man, in analoger Weise wie beim Chlorwasserstoff, eine Bromverbindung auf eine Wasserstoffverbindung einwirken lassen. Erhitzt man z. B. Bromnatrium mit mässig verdünnter Schwefelsäure, so entsteht Bromwasserstoff nach der Gleichung:

$$NaBr + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HBr.$$

Eine sehr bequeme Methode zur Darstellung des Bromwasserstoffs werden wir später beim Phosphor kennen lernen.

Bromwasserstoff ist ein farbloses Gas von stechendem Geruch. Es verdichtet sich bei -68^0 zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei -87^0 erstarrt. Er löst sich unter starker Wärmeentwicklung sehr leicht in Wasser und folgt dementsprechend dem Gesetz von Henry nicht (S. 65). Bei 0^0 lösen sich etwa 600 Raumteile dieses Gases in 1 Raumteil Wasser. Die wässerige Lösung, welche Bromwasserstoffsäure genannt wird, ist eine stark saure Flüssigkeit, die in ihren Eigenschaften der Salzsäure sehr ähnlich ist. Die konzentrierte Säure raucht an der Luft. Wie in allen Säuren, ist auch hier das Wasserstoffatom durch Metalle, wie z. B. Magnesium, Eisen usw. vertretbar, unter Bildung von Bromiden. Die löslichen Bromide sind ebenso, wie die freie Säure, stark elektrolytisch gespalten.

Das Bromion ist im Gegensatz zum freien Brom farblos. Die Gegenwart von Bromionen lässt sich durch Silberionen nachweisen. Versetzt man eine bromionhaltige Lösung mit einer Lösung eines Silbersalzes, so bildet sich gelblichweisses Bromsilber, das in Wasser (praktisch) unlöslich ist. Aber auch folgendes Verfahren kann dazu dienen, das Vorhandensein von Bromionen nachzuweisen:

Versetzt man eine bromionhaltige wässerige Lösung mit einigen Tropfen Chlorwasser, so scheidet sich Brom aus. Setzt man nun zu der wässerigen Lösung etwas Schwefelkohlenstoff oder Chloroform und schüttelt das Ganze durch, so entstehen zwei Flüssigkeitsschichten, sobald man das Gemisch ruhig stehen lässt: der Schwefelkohlenstoff sammelt sich infolge seiner grösseren Dichte im unteren Teil des Gefässes, während die leichtere, wässerige Lösung oben schwimmt. War Bromion vorhanden, so färbt sich der Schwefelkohlenstoff, bzw. das Chloroform, braun, denn das frei gewordene Brom tritt zum grössten Teil in diese untere Schicht über, während die wässerige Lösung nur schwach braun gefärbt bleibt. Das beschriebene Verfahren, welches also darauf hinauskommt, der wässerigen Lösung das Brom zu entziehen, nennt man „Ausschütteln". Da es in der Toxikologie vielfach Anwendung findet, z. B. bei der Trennung gewisser pflanzlicher Giftstoffe (Alkaloide), so wollen wir das Gesetz, welches die beschriebenen Erscheinungen beherrscht, hier näher ins Auge fassen.

Es liegt wohl auf der Hand, zu fragen, ob man in der geschilderten Weise der wässerigen Bromlösung alles Brom entziehen kann. Die Antwort lautet verneinend.

Bringt man irgend einen Stoff, wie hier das Brom, gleichzeitig in Berührung mit verschiedenen Lösungsmitteln, welche sich (praktisch) gegenseitig nicht lösen (nicht miteinander mischbar sind), welche jedoch für sich den betreffenden Stoff aufzulösen vermögen, und schüttelt man das Ganze so lange, bis keine Änderung weiter stattfindet, d. h. also, bis Gleichgewicht eingetreten ist, so ergibt sich: wie gross auch die Löslichkeit des betreffenden Stoffes in einem der Lösungsmittel sein mag, wieviel auch der Überschuss eines der Lösungsmittel betrage, der genannte Stoff verteilt sich stets zwischen die beiden Lösungsmittel, und zwar nach einer ganz bestimmten Regel. Diese Regel lautet: die Mengen eines Stoffes, welche bei einer bestimmten Temperatur von gleichen Raumteilen zweier nicht mischbaren Flüssigkeiten beim Ausschütteln aufgenommen werden, stehen zueinander in einem konstanten Verhältnis. Man nennt dieses Gesetz das Teilungsgesetz. Es wurde 1872 von Berthelot und Jungfleisch zuerst ausgesprochen.

Bringen wir eine bestimmte Menge Brom mit beliebigen Mengen Wasser und Schwefelkohlenstoff zusammen, und bestimmen wir nach dem „Ausschütteln" die Mengen Brom, welche in einem beliebigen Volumen der wässerigen und in dem gleichen Volumen der Schwefelkohlenstoffschicht vorhanden sind, so finden wir für das Verhältnis dieser Mengen stets dieselbe Zahl. So findet man z. B. bei 20°:

In 10 ccm der wässerigen Lösung sind vorhanden Gramme Brom	In 10 ccm der Schwefelkohlenstofflösung sind vorhanden Gramme Brom	Verhältnis
0·176	14·10	80
0·030	2·46	82
0·020	1·55	78
0·0011	0·09	80

Die Zahlen der dritten Kolumne wurden erhalten, indem man die Zahlen der zweiten durch die der ersten dividierte; man nennt sie den Teilungskoeffizienten des Broms zwischen Schwefelkohlenstoff und Wasser. Die Zahl sagt also aus, dass nach dem „Ausschütteln" bei 20° von Brom mit Wasser und Schwefelkohlenstoff in jedem Volumen Schwefelkohlenstofflösung eine 80 mal grössere Menge Brom vorhanden ist, als in demselben Volumen der wässerigen Lösung. Hieraus ergibt sich sofort, dass wir durch einmaliges „Ausschütteln" das Brom der wässerigen Lösung nicht vollständig entziehen können. Stets wird ein gewisser, wenn auch geringer Teil in der wässerigen Lösung zurückbleiben. Durch Wiederholung des Ausschüttelns lässt sich dieser Teil natürlich (praktisch) auf Null bringen.

Kehren wir nunmehr zu den Eigenschaften des Bromwasserstoffs zurück, so wollen wir ergänzend anführen, dass sowohl er selbst, wie auch seine Salze, die Löslichkeit des Broms in Wasser erhöhen. Die Untersuchung hat ergeben, dass sich dabei Verbindungen von der Formel HBr_3 (im Falle eines Kaliumbromidzusatzes, KBr_3), bilden, welche sich in Wasser leicht lösen.

Obgleich man Bromsauerstoffverbindungen nicht kennt, ist es doch gelungen, Verbindungen von Brom mit Sauerstoff und Wasserstoff darzustellen. Wir wenden uns zuerst zu der 1826 gleichfalls von Balard entdeckten Verbindung $HBrO$, der

Unterbromigen Säure, $HBrO$,

die sich, genau wie die entsprechende Chlorverbindung, durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Bromwasser gewinnen lässt.

Die unterbromige Säure ist nur in wässeriger Lösung bekannt; sie ist sehr unbeständig und hat oxydierende und bleichende Eigenschaften. Durch Schütteln einer verdünnten Lösung einer Base mit Brom erhält man das entsprechende Hypobromit, das Salz der unterbromigen Säure.

So reagiert z. B. Natriumhydroxyd mit Brom nach der Gleichung:

$$2\,NaOH + Br_2 = NaOBr + NaBr + H_2O.$$

Die Hypobromite sind den Hypochloriten völlig ähnlich.

Erhitzt man z. B. die Lösung des Natriumhypobromits, so bildet sich das Natriumsalz der Bromsäure, das Natriumbromat:

$$3NaOBr = NaBrO_3 + 2NaBr.$$

Um die freie

Bromsäure, $HBrO_3$,

darzustellen, die ebenfalls von Balard entdeckt wurde, bedient man sich des Silberbromats; man versetzt seine Lösung mit der gerade hinreichenden Menge Salzsäure.

Die Bromsäure ist nur in wässeriger Lösung bekannt. Sie ist eine starke Säure; ihre Lösung enthält $H^{\cdot}$- und BrO_3'-Ionen. Sie hat oxydierende Eigenschaften.

Die der Überchlorsäure entsprechende Überbromsäure ist nicht bekannt.

Schliesslich haben wir als letztes der Halogene noch das

Jod ($J = 126{\cdot}97$)

zu behandeln.

Dieser 1812 von Courtois entdeckte, jedoch erst 1814 von Davy und Gay-Lussac als Element erkannte Stoff ist nur an einer Stelle in freiem Zustande gefunden worden. In Verbindungen kommt er sehr häufig vor, wie z. B. im Meerwasser, in sehr vielen Mineralwässern, in den Seealgen, und in sehr geringen Mengen auch im Tierkörper, unter anderem in der Schilddrüse, sowie in manchen Seetieren.

Um das Jod aus seinen Metallverbindungen, den Jodiden, darzustellen, verfährt man wie beim Brom, indem man ihre wässerige Lösung mit Chlor behandelt. Das nach der Gleichung:

$$2NaJ + Cl_2 = 2NaCl + J_2$$

in Freiheit gesetzte Jod schlägt sich als violettschwarzer, kristallisierter Stoff nieder.

In Frankreich und England benutzt man zur Joddarstellung die bei der Verbrennung getrockneter Seealgen zurückbleibende Asche, welche Jodnatrium enthält. In Amerika verarbeitet man die Mutterlauge des Chilesalpeters, des Natriumsalzes der Salpetersäure, einer Säure, die wir bald kennen lernen werden.

Ebenso wie Chlor und Brom sich aus Chloriden, bzw. Bromiden, gewinnen lassen, lässt sich Jod aus Jodiden durch Erhitzen derselben mit Schwefelsäure und Oxydationsmitteln darstellen.

Jod schmilzt bei 113° und siedet unter Entwicklung von schön violetten Dämpfen unter 760 mm Druck bei 184°. Seine Dichte bei

17° ist 4·948. Die Dampfdichte des Jods, bei Temperaturen zwischen 250 und 600° gemessen, ergibt für die Zusammensetzung der Jodmolekel die Formel J_2; bei höherer Temperatur dagegen nimmt die Dampfdichte ab, und bei 1500° kommt dem Jod die Formel J zu. Es findet also eine Dissoziation der Jodmolekel statt.

Erhitzt man Jod, bis es stark verdampft, und kühlt man den Dampf ab, so verwandelt er sich sofort wieder in festes Jod, ohne erst in den flüssigen Zustand überzugehen. Man benutzt diese Eigenschaft zur Reinigung des Jods. Viele andere feste Stoffe zeigen gleichfalls die Erscheinung, dass ihre Dämpfe beim Verdichten sofort wieder einen festen Stoff geben, ohne dabei erst in den flüssigen Zustand überzugehen. Man nennt den Vorgang Sublimation und sagt: der betreffende Stoff sublimiert.

Jod löst sich in Wasser und erteilt ihm dabei eine bräunliche Farbe. Die Löslichkeit ist aber nur sehr gering, denn bei 15° braucht 1 Teil Jod zur Lösung etwa 3750 Teile Wasser. Leichter löst es sich in Alkohol, und zwar mit brauner Farbe, sowie in Chloroform und Äther, mit violetter Farbe.

Schüttelt man eine wässerige Jodlösung mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff aus, so tritt, ähnlich wie beim Brom, Verteilung ein. So wurde z. B. bei 18° gefunden:

In 10 ccm der wässerigen Lösung sind vorhanden Gramme Jod	In 10 ccm der Schwefelkohlenstofflösung sind vorhanden Gramme Jod	Verhältnis
0·0016	0·66	410
0·0010	0·41	410

Die konstante Zahl in der letzten Kolumne bedeutet wieder (S. 112) den Teilungskoeffizienten des Jods zwischen Schwefelkohlenstoff und Wasser; sie sagt aus, dass beim Schütteln von Jod mit Wasser und Schwefelkohlenstoff bei 18° in einem beliebigen Volumen der Schwefelkohlenstofflösung eine vierhundertzehnmal grössere Menge Jod vorhanden ist, als in demselben Volumen der wässerigen Lösung.

Ebenso wie die anderen Halogene verbindet sich auch das Jod mit vielen Elementen, aber noch weniger energisch als das Brom.

Charakteristisch für das Jod ist seine Eigenschaft, eine wässerige Stärkelösung tief blau zu färben, und weil schon eine Spur Jod dazu genügt, benutzt man diese Eigenschaft zur Erkennung geringer Mengen des Elementes. Die blaue Lösung verliert beim Erhitzen ihre Farbe; wenn man jedoch nicht zu lange erhitzt hat, kommt sie beim Abkühlen wieder zum Vorschein. Bei längerer Erhitzung verdampft das Jod aus

der Lösung; sie bleibt dann auch in der Kälte farblos. Das Jod hat keine bleichenden Eigenschaften und wirkt auch weniger stark oxydierend als die anderen Halogene.

Joddämpfe wirken auf die Schleimhäute ätzend; eine analoge Wirkung haben das feste und das gelöste Jod auf die Haut, der sie eine braune Farbe erteilen.

Jod findet in der Technik, sowie in der Medizin und in der quantitativen Analyse (S. 143), Verwendung; seine alkoholische Lösung nennt man Jodtinktur. Der

Jodwasserstoff, *HJ*,

ist 1814 von Gay-Lussac entdeckt worden. Er wurde bisher in freiem Zustande nur in den Fumarolen des Vesuvs gefunden.

Wird Jod in einer Wasserstoffatmosphäre erhitzt, so bildet sich Jodwasserstoff. Da dieser aber beim Erhitzen stets in Jod und Wasserstoff zerfällt, so wird ein Gleichgewicht eintreten, das sich durch das Schema:

$$H_2 + J_2 \rightleftarrows 2\,HJ$$

darstellen lässt. Man findet demnach in dem Reaktionsgemisch stets neben Jodwasserstoff freien Wasserstoff und freies Jod.

Analog dem Bromwasserstoff bildet sich Jodwasserstoff auch bei der Einwirkung von Wasserstoff auf gewisse Jodverbindungen, z. B. auf Jodsilber, sowie von Jod auf Wasserstoffverbindungen, z. B. auf Schwefelwasserstoff.

Dieser Vorgang wird als Darstellungsmethode des Jodwasserstoffs häufig benutzt, indem man Schwefelwasserstoffgas in Wasser einleitet, in welchem Jod suspendiert ist. Man erhält dann eine wässerige Jodwasserstofflösung, welche Jodwasserstoffsäure genannt wird. Gasförmigen Jodwasserstoff stellt man sich nach einer später beim Phosphor zu beschreibenden Methode dar.

Durch Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf Metalljodide lässt sich der Jodwasserstoff ebensowenig darstellen, wie der Bromwasserstoff aus Bromiden; er wird nämlich von Schwefelsäure unter Bildung von freiem Jod zersetzt.

Jodwasserstoff ist ein farbloses, an feuchter Luft stark rauchendes Gas von stechendem Geruch. Beim Abkühlen auf -34° verflüssigt er sich und erstarrt bei -51°. Wie die anderen Halogenwasserstoffverbindungen löst er sich sehr leicht in Wasser, wobei er dem Henryschen Gesetz nicht folgt. Bei 10° löst 1 Volumen Wasser etwa 450 Raumteile *HJ*. In Lösung ist er stark elektrolytisch dissoziiert und ist dementsprechend eine starke Säure. Jodwasserstoffsäure ist an sich

farblos, bräunt sich aber bald an der Luft, weil der Sauerstoff derselben den Wasserstoff der Säure oxydiert, während Jod in Freiheit gesetzt wird. Jodwasserstoff ist ein starkes Reduktionsmittel, weil er seinen Wasserstoff leicht an andere Stoffe abgibt, bzw. ihnen Sauerstoff entzieht.

Die Jodwasserstoffsäure, sowie die wässerige Lösung vieler Metalljodide, wie z. B. *KJ* und *NaJ*, sind gute Lösungsmittel für freies Jod; es bilden sich, in analoger Weise wie beim Brom, dabei Verbindungen von der Zusammensetzung HJ_3, bzw. MJ_3, wenn wir mit *M* das betreffende Metall bezeichnen. Diese Verbindungen sind in Wasser leicht löslich.

Das Jodion gibt mit Silberion das (praktisch) unlösliche, gelbliche Jodsilber, in Form eines käsigen Niederschlags. Schüttelt man eine jodionhaltige Lösung mit wenig Chlor- oder Bromwasser in Gegenwart von Stärkelösung, so färbt sich die Flüssigkeit schön blau, indem das frei werdende Jod der Stärkelösung die blaue Farbe erteilt. Man benutzt dieses Verhalten zur Erkennung des Jodions.

Auch Ozon setzt aus jodionhaltigen Lösungen Jod in Freiheit, und man benutzt diese Tatsache denn auch zum Nachweis des allotropen Sauerstoffs (S. 77).

Schüttelt man Jod mit verdünnter Natriumhydroxydlösung, so bildet sich eine wässerige Lösung des Natriumhypojodits, *NaOJ*, während das Jod verschwindet. Das Salz ist jedoch äusserst unbeständg und setzt sich in der Lösung alsbald zu Natriumjodat, $NaJO_3$, um, dem Natriumsalz der

Jodsäure, HJO_3.

Die freie Jodsäure, deren Salze man Jodate nennt, wurde 1813 gleichzeitig von Gay-Lussac und von Davy entdeckt. Man erhält sie sehr leicht durch Oxydation von Jod in Gegenwart von Wasser. Man benutzt dabei als Oxydationsmittel entweder die oben bereits kurz erwähnte Salpetersäure oder Chlor. Die Reaktion vollzieht sich nach der Gleichung:

$$2J_2 + 5O_2 + 2H_2O = 4HJO_3$$

oder nach: $$J_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 10HCl + 2HJO_3.$$

Der Bildung eines Jodats durch Einwirkung von Jod auf eine Baselösung haben wir oben schon gedacht.

Die Jodsäure kristallisiert aus ihren wässerigen Lösungen in farblosen Kristallen. Ihre wässerige Lösung ist stark sauer und enthält die Ionen H' und JO_3'. Sie hat stark oxydierende Eigenschaften, ist

aber beständiger als die Chlor- oder die Bromsäure. Wird sie mit einer Jodwasserstofflösung zusammengebracht, so entsteht sofort eine Abscheidung von freiem Jod, nach der Gleichung:

$$5HJ + HJO_3 = 3H_2O + 3J_2,$$

indem der Wasserstoff der Jodwasserstoffsäure zu Wasser oxydiert wird.

Die Salze der Jodsäure wirken nicht in analoger Weise auf Jodide ein. Es genügt aber, eine Spur einer Säure in eine Jodatlösung, welche ein Jodid enthält, einzutragen, um die Abscheidung des Jods herbeizuführen. In dieser Weise lassen sich Wasserstoffionen selbst in geringer Menge erkennen.

Die Jodsäure gibt beim Erhitzen auf 170° nach der Gleichung:

$$2HJO_3 = H_2O + J_2O_5$$

Wasser ab unter Bildung eines Anhydrids, das Jodpentoxyd oder Jodsäureanhydrid genannt wird. Es bildet einen weissen, festen Stoff, der sich bei stärkerem Erhitzen in Sauerstoff und Jod spaltet. Mit Wasser bildet das Jodpentoxyd wieder Jodsäure zurück.

Den Perchloraten entsprechen die Salze der Perjodsäure, HJO_4, welche Perjodate genannt werden; diesen kommt indes keine grosse Bedeutung zu.

Die Halogene bilden auch Verbindungen untereinander.

Eine derselben, das Jodtrichlorid, JCl_3, entsteht leicht durch Einwirkung von Chlorgas auf Jod und bildet gelbe, bei 25° unter Zersetzung schmelzende Kristalle. In wässeriger Lösung wird es als Antiseptikum in der Chirurgie und Ophtalmologie verwendet.

Zehnte Vorlesung.

Wie die Elemente Fluor, Chlor, Brom und Jod eine Gruppe von Stoffen bilden, welche einander in ihren chemischen Eigenschaften ähnlich sind, so ist weiter eine zweite Gruppe von Elementen zu nennen (Schwefel, Selen und Tellur), von welcher sich dasselbe sagen lässt. Dieser Gruppe wollen wir uns nunmehr zuwenden.

Schwefel ($S = 32{\cdot}06$).

Derselbe ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt und findet sich sowohl in freiem Zustande, und zwar sehr rein, als auch in Verbindung mit anderen Elementen in der Natur. Im Tierkörper beteiligt er sich am Aufbau der sog. Eiweissstoffe. Im freien Zustande findet man ihn in schönen, gelben, rhombisch-oktaedrischen Kristallen in vulkanischen Gegenden. Seine Bildung dort ist auf die Umsetzung gewisser gasförmiger Schwefelverbindungen zurückzuführen, welche während der Tätigkeit der Vulkane aus dem Erdinnern entweichen. Während uns bis vor kurzem besonders Sizilien grosse Mengen in dieser Weise entstandenen Schwefels lieferte, hat man in letzter Zeit in Louisiana grosse Lager entdeckt, welche wohl in kurzem den ganzen Weltbedarf decken werden.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist der Schwefel fest. Erhitzt man ihn auf $95{\cdot}6^0$, so ändert sich seine Kristallform: der ursprünglich rhombische Schwefel wandelt sich in eine andere, monoklin-prismatische Form um. Da sich diese Form, wie speziell dazu angestellte Versuche ergeben haben, auch in ihrem Energieinhalt von dem rhombischen Schwefel unterscheidet, stehen wir hier wiederum einem Falle von Allotropie gegenüber. Man sagt auch: der Schwefel ist ein polymorpher Stoff, und bezeichnet damit die Tatsache, dass der Schwefel in verschiedenen Kristallformen zu kristallisieren vermag.

In welcher Beziehung steht nun der rhombische Schwefel zum monoklinen?

Wir sagten soeben, dass der rhombische bei $95{\cdot}6^0$ in die monokline Form übergeht. Kühlen wir diese wieder unterhalb $95{\cdot}6^0$ ab, so wird die Umwandlung rückgängig, es entsteht wieder rhombischer Schwefel.

Die grosse Analogie dieser Vorgänge mit der Umwandlung des Eises bei 0°, bzw. oberhalb und unterhalb dieser Temperatur, die wir durch das Schema:

$$\text{Eis} \rightleftarrows \text{Wasser}$$

(S. 35) zum Ausdruck brachten, springt in die Augen. Hier handelt es sich, wie beim Eise, um eine umkehrbare Umwandlung, die wir dementsprechend durch den Ausdruck:

$$\text{rhombischer Schwfel} \rightleftarrows \text{monokliner Schwefel}$$

darstellen können. Man nennt sie gleichfalls eine enantiotrope Umwandlung. Wie wir beim Eis von einer Umwandlungstemperatur (0°) sprachen, so können wir hier gleichfalls davon reden; sie liegt bei 95·6°. Unterhalb 95·6° ist der rhombische Schwefel stabil (wie das Eis unterhalb 0°), oberhalb dieser Temperatur die monokline Form (wie das Wasser oberhalb 0°).

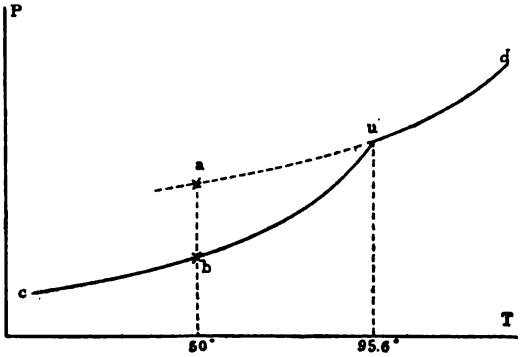


Fig. 37.

Wird monokliner Schwefel vorsichtig, das heisst unter Ausschluss der rhombischen Form, unter 95·6° abgekühlt, so lässt er sich auch in diesem Temperaturgebiet in monokliner Form erhalten, ist dann aber (wie unterkühltes Wasser) metastabil und wandelt sich sofort in die in diesem Temperaturgebiete stabile (rhombische) Form um, sobald er mit rhombischem Schwefel in Berührung kommt. Kurz, wir finden hier alle die Erscheinungen wieder, welche wir beim Eise erörtert haben.

Wie Eis und Wasser nur bei der sog. Umwandlungstemperatur von 0° nebeneinander existieren können, können diese beiden Formen des Schwefels gleichfalls nur bei ihrer Umwandlungstemperatur (95·6°) nebeneinander bestehen.

Die oben stehende Kurvenskizze (Fig. 37), in der die Abszissen Temperaturen, die Ordinaten die Dampfdrucke der beiden Schwefelmodifikationen darstellen, ist der früher beim Eise gebrachten (Fig. 12) vollständig analog.

Diese beiden Formen des Schwefels unterscheiden sich nicht nur in ihrer Kristallform, sondern auch in allen ihren anderen Eigenschaften, wie Löslichkeit, Dichte usw. So ist z. B. die Dichte des rhombischen

Schwefels bei 0° 2·07, die des monoklinen gleich 1·95 bei derselben Temperatur.

Ausser in den bisher genannten allotropen Formen kommt der Schwefel noch in anderen vor, welche hier indes nicht behandelt werden können. Nur sei noch bemerkt, dass es ausser den kristallisierten Formen auch noch amorphe (also nicht kristallisierte) gibt. Eine derselben entsteht, wenn man stark erhitzten Schwefel plötzlich abkühlt, z. B. durch Eingiessen in kaltes Wasser. Die sich dabei bildende amorphe Form ist knetbar; überlässt man sie sich selbst, so geht sie in einigen Tagen in die rhombische Form über.

Wird der monokline Schwefel auf 120° erhitzt, so schmilzt er und wandelt sich dabei in eine hellgelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit um. Setzt man die Erhitzung fort, so wird, im Gegensatz zu dem Verhalten anderer Flüssigkeiten, welche bei zunehmender Temperatur leichtflüssiger werden, der geschmolzene Schwefel stets um so zäher, je höher die Temperatur steigt. Bei etwa 250° ist die (jetzt dunkelrote) Masse so dickflüssig, dass man das Gefäss, in welchem sie sich befindet, umkehren kann, ohne dass sie ausläuft. Bei fortgesetzter Erhitzung wird die Masse wieder flüssiger und geht bei etwa 450°, nachdem sie wieder völlig flüssig geworden ist, in einen rotbraunen Dampf über (Siedepunkt). Wird der siedende Schwefel abgekühlt, so durchläuft er die soeben beschriebenen Zustände in umgekehrter Reihenfolge.

Bestimmt man das Molekulargewicht des Schwefels aus seiner Gefrierpunktserniedrigung in einem geeigneten Lösungsmittel, so findet man es bei gewöhnlicher Temperatur zu 256; da das Atomgewicht des Schwefels 32·06 ist, müssen wir schliessen, dass eine Molekel Schwefel aus 8 Atomen besteht, die Molekularformel also S_8 zu schreiben ist.

Die Dampfdichtebestimmung des Schwefels bei verschiedenen Temperaturen und wechselnden Drucken hat ergeben, dass das Molekulargewicht sich mit diesen ändert; so sind z. B. die Molekeln beim Siedepunkt achtatomig und zerfallen bei Steigerung der Temperatur allmählich in zweiatomige. Es handelt sich hier also wieder um einen Dissoziationsvorgang, wie wir ihn früher bereits beim Jod (S. 114) kennen gelernt haben.

Über die Gewinnung des Schwefels wollen wir anführen, dass in letzter Zeit der in Louisiana aufgefundene in der Weise zutage gefördert wird, dass man ihn durch Einspritzen von überhitztem Wasserdampf aus dem Gestein ausschmilzt und dann in flüssigem Zustande in die Höhe pumpt. Das so erhaltene Produkt enthält etwa 99·6% Schwefel.

Destilliert man Schwefel in eisernen Retorten und leitet den Dampf in grosse, gemauerte Kammern, so kondensiert er sich auf den Mauern zu einem feinen Pulver, das unter dem Namen Schwefelblumen in den Handel kommt. Steigt die Temperatur der Mauern dabei über 120°, so schmilzt der Schwefel, lässt sich am Boden der Kammern sammeln und in kegelförmige Formen giessen (Stangenschwefel).

Der Schwefel besitzt weder Geruch, noch Geschmack. In Wasser ist er praktisch unlöslich; unter gewissen Bedingungen kann sich indes eine in Wasser lösliche (kolloidale) Form bilden (S. 40).

Ein gutes Lösungsmittel für kristallisierten Schwefel ist der Schwefelkohlenstoff, eine Flüssigkeit, deren Eigenschaften wir weiter unten kennen lernen werden.

Mit fast allen Elementen bildet der Schwefel Verbindungen, einige der wichtigsten werden wir sogleich besprechen. Hier sei bereits hervorgehoben, dass der Schwefel sich bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Sauerstoff der Luft verbindet. Die Oxydationsgeschwindigkeit ist indes bei gewöhnlicher Temperatur so gering, dass man den Eindruck erhält, es fände überhaupt keine Umsetzung statt. Bei Temperaturerhöhung nimmt die Geschwindigkeit, wie wir ja wissen, stark zu, und endlich wird sie so gross, dass sich der Schwefel infolge der bei der Oxydation sich entwickelnden Wärme entzündet. Das Reaktionsprodukt wird Schwefeldioxyd genannt; es besitzt einen zum Husten reizenden Geruch, und wir werden es später ausführlich besprechen.

Von den physiologischen Eigenschaften des Schwefels sei hier seine zerstörende Wirkung auf Pilze erwähnt: so benutzt man ihn im Weinbau zur Tötung des Pilzes der Traubenkrankheit. Da nun auch jetzt noch der alte Spruch der Alchemisten: „corpora non agunt nisi fluida“ vielfach Geltung zu haben scheint, der Schwefel aber, wie eben betont wurde, praktisch in Wasser nicht löslich ist, liegt seine Wirkungsweise im erwähnten Falle noch im Dunkeln. Dasselbe gilt von seiner Verwendung in der Medizin zu verschiedenen therapeutischen Zwecken.

Die Technik verwendet den Schwefel zur Herstellung des Schiesspulvers, in der Feuerwerkerei und zur Darstellung der Zündwaren, auf deren Herstellung wir später noch zurückkommen werden, sowie zum sog. Vulkanisieren des Kautschuks. Während der reine Kautschuk sehr empfindlich gegen Temperaturänderungen ist und in der Kälte leicht hart wird, nimmt ihm ein gewisser Schwefelzusatz diese Eigenschaft.

Gilt es, das Vorhandensein von freiem Schwefel in einer Substanz

nachzuweisen, so zieht man ihn mit einem geeigneten Lösungsmittel aus und erhitzt den nach Verdampfung des Lösungsmittels bleibenden Rückstand an der Luft: der etwa vorhandene Schwefel verbrennt zu dem soeben erwähnten Reaktionsprodukt, dem Dioxyd, welches an den angeführten Eigenschaften erkannt werden kann.

Von den Wasserstoffverbindungen des Schwefels ist als wichtigste der

Schwefelwasserstoff, H_2S,

zu nennen, welcher bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas ist. In der Natur findet er sich in einigen vulkanischen Gasen und in manchen Mineralwässern. Auch entsteht er bei der Verwesung von Eiweissstoffen (z. B. bei Verwesung von Leichen), wahrscheinlich unter dem Einflusse bestimmter Mikroorganismen. Vermutlich hat schon Libavius (1595) dieses Gas in Händen gehabt.

Prinzipiell kann man zur Darstellung des Schwefelwasserstoffs, dem die Formel H_2S zukommt, nach vier Methoden verfahren, da er sich durch folgende Umsetzungen bilden kann:

1. durch direkte Vereinigung der Elemente,
2. durch Reaktion von Schwefel mit Wasserstoffverbindungen,
3. durch Umsetzung von Schwefelverbindungen mit Wasserstoff und
4. durch Einwirkung von Wasserstoffverbindungen auf Schwefelverbindungen.

Obwohl für die Praxis des Laboratoriums nur die unter 4 genannte Methode Wert hat, wollen wir hier doch in aller Kürze auch auf die anderen Verfahren eingehen.

Ad. 1. Wird Schwefel in einem Glasrohr erhitzt und ein Wasserstoffstrom darüber geleitet, so bildet sich H_2S. Erweitern wir den Begriff der Reduktion, die wir früher (S. 80) als eine Entziehung von Sauerstoff definiert haben, dahin, dass wir auch eine Aufnahme von Wasserstoff damit bezeichnen, so können wir sagen: bei dem beschriebenen Vorgang wird der Schwefel zu Schwefelwasserstoff reduziert.

Gleichzeitig sei hier bemerkt, dass man mit dem Namen Oxydation nicht allein eine Aufnahme von Sauerstoff, sondern ebenfalls das Austreten von Wasserstoff aus einer Verbindung bezeichnet. Dementsprechend ist der Übergang von H_2S in Schwefel, welcher durch Sauerstoffzufuhr unter Austritt von H_2O stattfindet, als eine Oxydation zu bezeichnen.

Ad. 2. Wird Schwefel mit gewissen Wasserstoffverbindungen erhitzt, wie Paraffin, einem aus Petroleum gewonnenen Stoff, so verbindet sich der Wasserstoff des Paraffins mit dem Schwefel zu Schwefelwasserstoff.

Ad. 3. Das Verbrennungsprodukt des Schwefels, SO_2, lässt sich bei hoher Temperatur durch Wasserstoff zu H_2S reduzieren.

Ad. 4. Viele Schwefelverbindungen lassen sich durch die Einwirkung von Wasserstoffverbindungen in bequemer Weise zur Bereitung von H_2S verwenden, und diese Methode ist es, welche täglich im Laboratorium verwendet wird. Wird Eisen mit Schwefel zusammengeschmolzen, so entsteht die Verbindung FeS, Schwefeleisen, welche mit verdünnten Säuren H_2S entwickelt.

$$FeS + 2HCl = H_2S + FeCl_2.$$

Auch in diesem Falle verschiebt sich das Gleichgewicht ganz nach rechts, infolge der Flüchtigkeit eines der entstandenen Stoffe, hier des Schwefelwasserstoffs, ganz in derselben Weise, wie wir es bei Bildung des Fluorwasserstoffs (S. 89) auseinandergesetzt haben.

Soll der Schwefelwasserstoff getrocknet werden, so kann Schwefelsäure dazu nicht verwendet werden, da sie das Gas unter Abscheidung von Schwefel zersetzt. Man verwendet hier als Trockenmittel das salzsaure Salz des Calciums, das Chlorcalcium, $CaCl_2$, dessen trocknende Eigenschaften wir schon mehrfach kurz erwähnten, und auf die wir ausführlicher später noch zurückkommen werden.

Der Schwefelwasserstoff ist ein farbloses Gas von üblem Geruch. Faule Eier riechen nach Schwefelwasserstoff, denn er entwickelt sich darin durch Zersetzung des Eiweisses.

Durch Abkühlung bei Atmosphärendruck auf $-61{\cdot}5^0$ lässt sich das Gas zu einer farblosen Flüssigkeit kondensieren. Kühlt man dieselbe auf etwa 90^0 ab, so erstarrt sie. 1 Liter des Gases wiegt bei 0^0 und 760 mm Druck 1·52 g. Es löst sich in Wasser und folgt dabei dem Henryschen Gesetze (S. 65). Auch in Alkohol und in vielen anderen Flüssigkeiten ist es löslich. Bei 0^0 lösen sich 4·9, bei 10^0 3·5, bei 20^0 2·7 Raumteile in einem Raumteile Wasser; wir ersehen daraus, dass, wie bei allen Gasen, auch hier die Löslichkeit mit zunehmender Temperatur abnimmt. Man kann demnach eine schwefelwasserstoffhaltige Lösung durch Kochen von dem Gase befreien.

Die wässerige Lösung des Schwefelwasserstoffs verhält sich wie eine Säure, es ist darin also Wasserstoffion vorhanden; man kann diese Lösung deshalb auch Schwefelwasserstoffsäure nennen. Das völlig trockne Gas reagiert mit vielen Stoffen nur schwierig oder gar nicht, mit denen es sich leicht umsetzt, wenn auch nur Spuren Wasser zugegen sind. So bleiben z. B. die Salze des Bleies, mit völlig trocknem Schwefelwasserstoff in Berührung gebracht, ganz unverändert, während der Zusatz einer Spur Wasser genügt, um sie zu braunem Schwefelblei

umzusetzen. Wir stehen hier wiederum einem der vielen Fälle gegenüber, deren wir bereits mehrere kennen gelernt haben, dass Reaktionen nur dann verlaufen, wenn Wasser, sei es auch nur in Spuren, zugegen ist. In dem hier beschriebenen Beispiele der Bleisalze wäre die Wirkung des Wassers so zu deuten, dass infolge seiner Gegenwart H_2S in Schwefelion und Wasserstoffion dissoziiert und auch das betreffende Bleisalz eine Dissoziation in Bleiion und Säureion erleidet, so dass nunmehr, da Ionen vorhanden sind, die Reaktion eintreten kann. Die beschriebene Erscheinung liefert uns eine Stütze für die Auffassung, dass viele Reaktionen Ionenreaktionen sind, das heisst, dass viele Stoffe nur dann miteinander reagieren können, wenn sie in Ionen zerfallen sind.

Da in der Schwefelwasserstoffmolekel zwei Wasserstoffatome vorhanden sind, besteht die Möglichkeit, eines derselben, oder beide, durch ein Metall zu ersetzen. Wählen wir als Metall das Natrium, so kann entweder das Salz $NaHS$ oder das Salz Na_2S entstehen.

Statt des Metalls hätten wir auch die Base $NaOH$ auf den Schwefelwasserstoff einwirken lassen können. Dann hätte sich nach dem Schema: $$NaOH + H_2S = NaHS + H_2O,$$ bzw.: $$2\,NaOH + H_2S = Na_2S + 2\,H_2O,$$ ausserdem noch Wasser gebildet.

Säuren, welche wie die Schwefelwasserstoffsäure in einer Molekel zwei durch Metall ersetzbare Wasserstoffatome enthalten, nennt man zweibasische Säuren. Die Salzsäure, welche nur ein durch Metall vertretbares Wasserstoffatom pro Molekül enthält, ist eine einbasische Säure. Auch drei- und mehrbasiche Säuren werden wir später kennen lernen.

Werden in einer mehrbasischen Säure sämtliche Wasserstoffatome durch Metall ersetzt, so nennt man das entstehende Salz ein neutrales: so ist Na_2S ein neutrales Salz. Ist nur ein Teil der Wasserstoffatome in der Molekel einer mehrbasischen Säure durch Metall ersetzt, so nennt man das betreffende Salz, dem sauren Charakter des noch vorhandenen Wasserstoffs entsprechend, ein saures Salz. So bezeichnet man $NaHS$ als ein saures Salz. Die neutralen Salze der Schwefelwasserstoffsäure nennt man Sulfide: Na_2S ist demnach Natriumsulfid; die sauren Salze dieser Säure heissen Hydrosulfide oder Sulfhydride: dem entsprechend nennt man $NaHS$ Natriumhydrosulfid oder Natriumsulfhydrid.

Die Dissoziation des Schwefelwasserstoffs in wässeriger Lösung könnte in zwei verschiedenen Weisen verlaufen, und zwar nach dem Schema: $$H_2S = H^{\cdot}H^{\cdot} + S''$$ oder nach: $$H_2S = H^{\cdot} + HS'.$$

Mit der Schreibweise S'' in der ersten Gleichung wollen wir andeuten, dass sich das Schwefelion in der wässerigen Lösung mit einer doppelt so grossen Elektrizitätsmenge (Ladung) beladet, wie die früher (S. 46) erwähnte. Nach dem damals Gesagten müssen ja neben den beiden positiven Ladungen der beiden Wasserstoffionen ebensoviele negative Ladungen zugegen sein. Da aber in der Lösung nur noch ein Schwefelion vorkommt, muss dieses die beiden negativen Ladungen tragen. Wir werden hierauf sogleich noch zurückkommen.

Es hat sich herausgestellt, dass im allgemeinen bei zweibasischen Säuren, welche in Lösung wenig elektrolytisch dissoziiert sind, also bei schwachen zweibasischen Säuren, und eine solche ist der Schwefelwasserstoff, die Dissoziation hauptsächlich nach dem zweiten Schema verläuft; das heisst also, dass die Molekel dieser Säuren sich in ein Wasserstoffion und in ein Anion spaltet, welches noch Wasserstoff enthält. Diese Dissoziation entspricht der der Salzsäure, welche sich in H' und Cl' spaltet, und die schwachen zweibasischen Säuren verhalten sich denn auch wie einbasische.

Die sauren Salze der Schwefelwasserstoffsäure zerfallen in wässeriger Lösung in ein Metallkation und ein HS'-Anion; $NaHS$ liefert z. B. Na' und HS'. Das Anion HS' zerfällt aber (praktisch) nicht weiter in seine Bestandteile, was sich darin zeigt, dass die Lösung dieser sogenannten sauren Salze nicht sauer, sondern neutral reagiert, also keine Wasserstoffionen enthält.

Ein ähnlicher Widerspruch wie der, dass ein Salz, welches wir ein saures nennen, dennoch neutral reagiert, findet sich bei den sogenannten neutralen Salzen des Schwefelwasserstoffs wieder, nämlich, dass dieselben nicht neutral, sondern basisch reagieren, und es fragt sich, wie diese Tatsache zu deuten ist.

Die Antwort ist: es tritt hier Hydrolyse ein, der Vorgang also, den wir bei der Auflösung der Salze der unterchlorigen Säure kennen gelernt haben. Die Erklärung dieser Tatsache ist daher, ganz analog der dort mitgeteilten, folgende:

Die neutralen Salze der Schwefelwasserstoffsäure, wie z. B. das Na_2S, sind in wässeriger Lösung weitgehend in ihre Ionen zerfallen, und es findet hier Dissoziation in $Na'Na'$ und S'' statt.

Denken wir uns ein bestimmtes Volumen einer wässerigen Lösung von Na_2S, so sind hierin, da das Wasser, sei es auch nur für einen sehr geringen Betrag, in seine Ionen H' und OH' zerfallen ist, die Ionen:

$$Na', Na', S'', H' \text{ und } OH'$$

vorhanden.

Das Schwefel- und das Wasserstoffion werden, wie wir wissen, zu HS' zusammentreten, das neutrale Reaktion besitzt. Da infolge der starken Dissoziation des Na_2S relativ viel S''-Ionen, infolge der schwachen Dissoziation des Wassers wenig H'-Ionen zugegen sind, werden die fehlenden H'-Ionen durch Zerfall einer neuen Menge Wasser nachgeliefert werden. Dieses wird so lange weitergehen, bis sich in dem betrachteten Volumen Lösung diejenige Menge HS'-Ionen gebildet hat, welche der Dissoziation bei der herrschenden Verdünnung entspricht. Das gleichzeitig entstandene, stark dissoziierte Natriumhydroxyd, bzw. die aus dem Wasser übrig gebliebenen OH'-Ionen, werden der Lösung eine basische Reaktion erteilen.

Den Vorgang der Hydrolyse können wir in das Schema:

$$Na'Na'S'' + H'OH' = Na'HS' + Na'OH'$$

zusammenfassen.

Um den Widerspruch, dass die Lösung eines „neutralen" Salzes basisch reagiert, zu vermeiden, nennt man die neutralen Salze besser „normale".

Viele Salze der Schwefelwasserstoffsäure werden von starken Säuren (S. 49) unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zerlegt. Diese Tatsache benutzt man, wie bereits oben erwähnt wurde, zur Darstellung des Gases im Laboratorium und lässt dazu in geeigneten Apparaten (Fig. 30, S. 79) verdünnte Salzsäure auf Schwefeleisen, FeS, einwirken.

Das Schwefeleisen kann man als H_2S auffassen, in welchem die beiden Wasserstoffatome durch ein Eisenatom ersetzt sind: es ist also das neutrale Eisensalz der Schwefelwasserstoffsäure. Hier liegt also ein Unterschied vor zwischen der Bildung von $NaCl$ aus HCl, bei der ein Wasserstoffatom der Säure durch ein Metallatom ersetzt wird.

Metalle, wie das Natrium, von denen ein Atom ein Atom Wasserstoff einer Säure vertritt, nennt man einwertig oder monovalent. Das Eisen, welches im Schwefeleisen mit einem seiner Atome zwei Atome Wasserstoff vertritt, nennt man zweiwertig oder bivalent. Wir werden später noch Fällen von Dreiwertigkeit (Trivalenz), Vierwertigkeit (Quadrivalenz), usw. begegnen. Wir können den Begriff der Wertigkeit oder Valenz eines Elements noch etwas erweitern.

Im Wasser findet man ein Atom Sauerstoff auf zwei Atome Wasserstoff: wir nennen deshalb den Sauerstoff zweiwertig, denn wir verstehen unter der Wertigkeit eines Elementes diejenige Zahl, welche besagt, wieviel Atome Wasserstoff ein Atom desselben zu binden, bzw. zu vertreten vermag.

Ebenso findet man im Schwefelwasserstoff neben zwei Wasserstoff-

atomen ein Atom Schwefel: der Schwefel ist hier demnach ebenfalls zweiwertig. Der Zweiwertigkeit des Schwefels entspricht auch die früher (S. 125) erwähnte Tatsache, dass in wässeriger Lösung jedes Schwefelion zwei elektrische Ladungen besitzt, während der einwertige Wasserstoff deren nur eine trägt. Die Halogene *F, Cl, Br, J* werden wir auf Grund der Zusammensetzung ihrer Säuren *HF, HCl, HBr, HJ* als einwertig zu bezeichnen haben.

Wenn wir sagen: der Schwefel vermag zwei Wasserstoffatome zu binden, und wenn wir jede Bindung durch einen Strich darstellen, so kann man die Formel des Schwefelwasserstoffs so schreiben:

In gleicher Weise ist die Formel des Wassers:

und Chlorwasserstoffsäure wird dann, weil ein Atom Chlor sich nur mit einem Atom Wasserstoff zu vereinigen vermag, zu

$$Cl - H.$$

Derartige Formeln nennt man Strukturformeln, im Gegensatz zu den Formeln H_2S, H_2O, HCl, welche wir bisher benutzt haben, und welche empirische Formeln genannt werden.

Zur Vermeidung falscher Auffassungen sei hier nachdrücklich betont, dass solche Formeln uns niemals einen Einblick in den inneren Bau der Molekel gewähren können, welcher sich der Beobachtung völlig entzieht. Sie können nur tatsächlich beobachtete Erscheinungen bildlich darstellen und bringen dann die Art und Weise zum Ausdruck, in welcher die betreffenden Stoffe sich unter bestimmten Bedingungen verhalten.

Wir werden uns derartiger Strukturformeln noch häufig bedienen, um komplizierte Vorgänge zu verdeutlichen.

Was nun die chemischen Eigenschaften des Schwefelwasserstoffs betrifft, so ist hervorzuheben, dass sich dieses Gas mit einer Flamme entzünden lässt und an der Luft, oder in Sauerstoff, wie der Schwefel mit blauer Flamme verbrennt. Der Wasserstoff verbrennt dabei zu Wasser, der Schwefel zu Schwefeldioxyd, SO_2, einem Gase, das wir später näher kennen lernen werden.

Der Vorgang verläuft nach der Gleichung:

$$2H_2S + 3O_2 = 2H_2O + 2SO_2.$$

Ist indes nicht genug Sauerstoff zur vollständigen Verbrennung des Gases vorhanden, so bildet sich freier Schwefel, welcher sich in Form eines gelbweissen Beschlags auf die Gefässwand absetzt.

Erhitzt man Schwefelwasserstoff in einem Glasrohr zur Rotglut, so zerfällt er in seine Bestandteile.

Andererseits aber verbinden sich Wasserstoff und Schwefel bei höherer Temperatur zu Schwefelwasserstoff. Der gleichzeitige Verlauf dieser beiden Vorgänge führt also zu einem Gleichgewichtszustand, den man durch das Schema:

$$H_2 + S \rightleftarrows H_2S$$

zum Ausdruck bringen kann.

Die vielfache Anwendung des Schwefelwasserstoffs bei der chemischen Analyse beruht auf seinem Verhalten gegen verschiedene Salze, und auf dieses wollen wir hier etwas näher eingehen.

Bei der Besprechung der Darstellung des Gases aus Schwefeleisen und verdünnter Salzsäure, nach der Formel:

$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S,$$

haben wir gesehen, dass Schwefeleisen durch Salzsäure zersetzt wird. Der umgekehrte Vorgang:

$$FeCl_2 + H_2S = 2HCl + FeS,$$

nach dem Schwefelwasserstoff und gelöstes $FeCl_2$ miteinander reagieren, unter Bildung von (gelöstem) HCl und (praktisch) unlöslichem FeS, wird demnach nicht stattfinden können. Mit anderen Worten: wenn in eine Lösung von Eisenchlorür, welcher man zweckmässig zuvor etwas HCl zugesetzt hat, Schwefelwasserstoff eingeleitet wird, kann sich kein FeS bilden; denn zu gleicher Zeit würde HCl entstehen, welche das gebildete FeS wieder zu $FeCl_2$ umsetzt.

Nun gibt es aber eine ganze Reihe von anderen Salzen, welche sich dem Schwefelwasserstoff gegenüber anders verhalten. Als Beispiel wählen wir das salzsaure Salz des Bleies, Bleichlorid, $PbCl_2$. Dieses reagiert in wässeriger Lösung mit Schwefelwasserstoff nach dem Schema:

$$PbCl_2 + H_2S = 2HCl + PbS,$$

und das gebildete Schwefelblei, PbS, ist in der entstandenen, verdünnten Salzsäure nicht löslich, setzt sich also aus dem Reaktionsgemisch als (braunschwarzer) Niederschlag zu Boden.

Handelt es sich demnach um die Trennung eines Eisen- und eines Bleisalzes, so genügt es, der zuvor mit Salzsäure angesäuerten Lösung des Gemisches Schwefelwasserstoff zuzusetzen, um eine Trennung herbei-

zuführen. Das gelöste Blei wird sich mit H_2S zu PbS umsetzen, und dieses wird sich, da es in der salzsauren Flüssigkeit (praktisch) nicht löslich ist, abscheiden, während das Eisensalz unverändert in Lösung bleibt. Durch Filtration kann man den Niederschlag von PbS aus der Lösung entfernen und hat in dieser Weise die beabsichtigte Trennung durchgeführt.

Wir werden später, bei der Behandlung der Metalle, noch Gelegenheit finden, auf die Trennungsmethode durch Schwefelwasserstoff weiter einzugehen.

Die wässerige Lösung des Schwefelwasserstoffs, welche häufig statt des Gases im Laboratorium benutzt wird, zersetzt sich allmählich unter dem Einfluss des Sauerstoffs der Luft, welche ja beim Öffnen der Flaschen zur Lösung Zutritt erhält. Es bildet sich fein verteilter, weisser Schwefel, welcher sich zu Boden setzt, und Wasser bleibt zurück.

$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + S_2.$$

Da Schwefelwasserstoff sich mit Sauerstoff umzusetzen vermag, lässt er sich zur Sauerstoffentziehung (Reduktion) anderer Stoffe verwenden; im Sinne der oben erörterten Bedeutung des Begriffs Reduktion kann man weiter mit Hilfe von Schwefelwasserstoff anderen Stoffen Wasserstoff zuführen. Wird z. B. das Element Jod in Wasser gebracht und H_2S unter Schütteln der Lösung eingeleitet, so vollzieht sich die Umwandlung:

$$H_2S + J_2 = 2HJ + S,$$

d. h. es entstehen Jodwasserstoffsäure und Schwefel. (S. 115). Das Verschwinden des Jods aus dem Reaktionsgemisch lässt sich nachweisen, indem man zu Anfang des Versuchs etwas Stärkelösung zur Lösung setzt. Sie färbt sich durch die Gegenwart des Jods blau; sobald kein Jod mehr vorhanden ist, entfärbt sich die Lösung.

Ausser den oben erwähnten Sulfiden und Hydrosulfiden, lassen sich auch ähnlich zusammengesetzte Salze herstellen, welche in einer Molekel ein bis vier Atome Schwefel mehr enthalten als jene, deren Zusammensetzung also im Falle der Natriumsalze den Formeln Na_2S_2, Na_2S_3, Na_2S_4, Na_2S_5 entspricht. Man erhält sie durch Eintragen von Schwefel in die wässerige Lösung des Na_2S und Eindampfen derselben; sie färbt sich dabei gelb. Diese Salze werden Polysulfide genannt und finden in der Medizin Anwendung.

Von den physiologischen Eigenschaften des Schwefelwasserstoffs ist hervorzuheben, dass er sehr giftig ist; 1 Raumteil dieses Gases, mit 250 Raumteilen Luft gemischt, macht dieselbe ungeeignet zum Leben, während es in viel grösseren Verdünnungen bereits Schwindel hervorruft.

Die Gegenwart von Schwefelwasserstoff lässt sich, auch wenn es nur sehr geringe Mengen sind, durch den Geruch nachweisen. Sehr empfindlich ist die Reaktion mit Bleisalzen. Wird Filtrierpapier mit einer Bleisalzlösung imprägniert und dann im feuchten Zustande der Wirkung von Schwefelwasserstoff ausgesetzt, so färbt es sich, selbst durch geringe Spuren dieses Gases, braunschwarz, infolge der Bildung von Bleisulfid.

Wir wollen uns jetzt der Besprechung der wichtigsten Sauerstoffverbindungen des Schwefels zuwenden, in erster Linie dem bereits oben genannten

Schwefeldioxyd, SO_2,

welches auch Schwefligsäureanhydrid genannt wird.

Dieses Gas findet sich in der Natur in den von Vulkanen ausgestossenen Gasmassen, sowie in einigen Brunnenwässern vulkanischer Gegenden.

Es wurde zuerst (1595) von Libavius beschrieben.

Prinzipiell möglich sind folgende Darstellungsmethoden:

1. Direkte Vereinigung der Elemente;
2. Umsetzung von Schwefelverbindungen mit Sauerstoff;
3. Umsetzung von Sauerstoffverbindungen mit Schwefel;
4. Reaktion zwischen Sauerstoffverbindungen und Schwefelverbindungen.

Die Industrie benutzt hauptsächlich die unter 1 und 2 genannten Verfahren, indem man freien Schwefel, oder Sulfide, mittels des Luftsauerstoffs zu SO_2 verbrennt.

Im Laboratorium verwendet man indessen konzentrierte Schwefelsäure, welcher die Formel H_2SO_4 zukommt, und welche wir später näher kennen lernen werden, zur Darstellung des Gases.

Man bringt die Säure in einem Kochkolben mit einem der Metalle Kupfer, Silber oder Quecksilber zusammen und erhitzt das Gemisch auf einem Sandbade, einer eisernen, flachen Schüssel, auf welcher zur Verminderung der Flammenhitze eine Schicht Sand ausgestreut ist. Der Vorgang, welcher sich unter diesen Verhältnissen abspielt, lässt sich so auffassen, dass die Schwefelsäure bei höherer Temperatur in Schwefeldioxyd, Wasser und Sauerstoff zerfällt. Der frei gewordene Sauerstoff oxydiert das metallische Kupfer zu Kupferoxyd, CuO, und dieses reagiert mit überschüssiger Schwefelsäure unter Bildung von Kupfersulfat, $CuSO_4$, und Wasser.

Man kann sich den Vorgang demnach in folgende Teilvorgänge zerlegt denken:

a) $2H_2SO_4 = 2SO_2 + 2H_2O + O_2$,

b) $2Cu + O_2 = 2CuO$,

c) $2H_2SO_4 + 2CuO = 2CuSO_4 + 2H_2O$.

Summieren wir diese Gleichungen und beachten, dass der in a) entstandene Sauerstoff in b) wieder verbraucht wird, und ebenso das nach b) gebildete CuO nach c) wieder verschwindet, so lässt sich das Resultat so schreiben:

$$2H_2SO_4 + Cu = SO_2 + 2H_2O + CuSO_4.$$

Das gebildete Kupfersulfat bleibt in dem Reaktionskolben zurück, und es entweicht Schwefeldioxyd, welches man durch konzentrierte Schwefelsäure streichen lässt, um es von den letzten Spuren Wasser zu befreien (S. 62).

Das Schwefeldioxyd ist ein farbloses, stark zum Husten reizendes Gas; 1 Liter desselben wiegt bei 0° und 760 mm Druck 2·86 g.

Wird es bei Atmosphärendruck auf — 10° abgekühlt, so verflüssigt es sich zu einer farblosen Flüssigkeit, welche in Glas- oder Stahlflaschen (Bomben) in den Handel gebracht wird. Bei — 73° erstarrt diese Flüssigkeit.

Flüssiges SO_2 löst viele Salze und spaltet dieselben, ebenso wie das Wasser, beim Lösen in ihre Ionen.

Das Gas ist in Wasser sehr löslich und folgt annähernd dem Henryschen Gesetz; bei gewöhnlicher Temperatur löst ein Raumteil Wasser etwa 50 Raumteile des Gases. Auch in Alkohol löst es sich leicht auf. Beim Erhitzen dieser Lösungen wird das Gas wieder vollständig abgegeben.

Die wässerige Lösung rötet blaues Lackmuspapier, enthält also Wasserstoffion und ist demnach als eine Säure aufzufassen.

Wird sie mit Natriumhydroxyd genau neutralisiert und das Wasser durch Abdampfen entfernt, so bleibt ein weisser Stoff zurück, welcher die Zusammensetzung Na_2SO_3 besitzt. Die in der Lösung als vorhanden anzunehmende Säure ist demnach H_2SO_3; wir können sie als aus $SO_2 + H_2O$ entstanden ansehen.

Diese Säure, welche man nicht in reinem Zustande, wohl aber, wie gesagt, in wässeriger Lösung kennt, nennt man schweflige Säure, ihre Salze Sulfite. Auch SO_2 wird vielfach schweflige Säure genannt: richtiger ist es jedoch, das Schwefeldioxyd Schwefligsäure-

anhydrid zu nennen, da es sich als schweflige Säure minus Wasser auffassen lässt:

$$H_2SO_3 - H_2O = SO_2.$$

Entsprechend unseren Erörterungen beim Schwefelwasserstoff ist die schweflige Säure als zweibasisch zu bezeichnen und vermag dementsprechend neutrale und saure Salze zu bilden, z. B. Na_2SO_3, Natriumsulfit, bzw. $NaHSO_3$, Natriumhydrosulfit.

Konzentrierte wässerige Lösungen dieses letztgenannten Salzes gelangen unter dem Namen Sulfitlauge in den Handel. Durch Behandeln mit einer starken Säure, wie Schwefelsäure, werden sie zersetzt, und zwar in H_2SO_3, welche in SO_2 und H_2O zerfällt, unter gleichzeitiger Bildung des Natriumsalzes der Schwefelsäure, Natriumsulfat, Na_2SO_4. Im Laboratorium benutzt man diese Bildungsweise des SO_2 häufig zu seiner Darstellung.

Die schweflige Säure nimmt leicht Sauerstoff auf und geht dabei in Schwefelsäure, H_2SO_4, über. Sind Stoffe zugegen, welche den zur Oxydation nötigen Sauerstoff abgeben können, so wird er ihnen entzogen, die schweflige Säure wirkt also als Reduktionsmittel. Ist Wasser zugegen, so wird diesem der nötige Sauerstoff entnommen, falls der übrig bleibende Wasserstoff des Wassers Gelegenheit findet, sich anderswie zu verbinden. Die reduzierende Wirkung der schwefligen Säure kann demnach sowohl in einer Sauerstoffentziehung, wie in Wasserstoffzufuhr bestehen (S. 122).

Bringt man z. B. Jod mit schwefliger Säure zusammen, so spielt sich folgender Vorgang ab:

$$H_2SO_3 + 2J + H_2O = H_2SO_4 + 2HJ.$$

Die schweflige Säure wirkt bleichend auf viele organische Farbstoffe und wird in der Technik zum Bleichen von Seide und Wolle benutzt. Zur Demonstration der Bleichwirkung kann man eine zuvor angefeuchtete, gefärbte Blume den Dämpfen brennenden Schwefels aussetzen, wodurch Entfärbung eintritt, denn bei der Verbrennung des Schwefels entsteht ja Schwefeldioxyd. Nach einiger Zeit kehrt indes die ursprüngliche Farbe zurück, da nicht, wie beim Chlor oder Ozon, gänzliche Zerstörung des Farbstoffs erfolgt.

Wird SO_2 mit Schwefelwasserstoff zusammengebracht, so entstehen Schwefel und Wasser:

$$SO_2 + 2H_2S = 3S + 2H_2O.$$

Auf diesen Vorgang ist die früher (S. 118) erwähnte Bildung des

Schwefels auf Vulkanen zurückzuführen, denn SO_2 und H_2S kommen ja, wie wir jetzt wissen (S. 122 u. 130), in den Gasen der Vulkane vor.

Ausser den oben genannten Anwendungen des SO_2 sei hier noch seine Benutzung zu Desinfektionszwecken genannt, sei es, um Weinfässer und Einmachegefässe vor dem Gebrauch keimfrei zu machen, sei es zur Desinfektion von Räumen, in welchen ansteckende Krankheiten geherrscht haben. Der schwefligen Säure kommt nämlich die Eigenschaft zu, Gärung, bzw. Krankheit erregende Keime zu zerstören.

Bei der Besprechung der Metalle werden wir sehen, dass SO_2 in der Industrie zur Darstellung zahlreicher, wichtiger Präparate Anwendung findet.

Elfte Vorlesung.

Eine zweite sehr wichtige Sauerstoffverbindung des Schwefels ist das

Schwefeltrioxyd, SO_3,

auch Schwefelsäureanhydrid genannt, welchem die Formel SO_3 zukommt. Es war schon dem Basilius Valentinus (Ende des 15. Jahrhunderts) bekannt.

Um Schwefeltrioxyd herzustellen, leitet man ein Gemisch von Schwefeldioxyd und Sauerstoff durch ein erhitztes Rohr, in welchem sich fein verteiltes Platin (Platinmohr) befindet. (Fig. 38; S. 136). Während die beiden Gase ohne Platinzusatz auch bei höherer Temperatur praktisch nicht miteinander reagieren, findet bei Gegenwart desselben die Umsetzung zu SO_3 mit grosser Geschwindigkeit statt. Wir haben in der beschriebenen SO_3-Darstellungsweise wiederum ein Beispiel einer katalytischen Wirkung des Platins vor uns, und zwar beschleunigt es hier die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Sauerstoff und SO_2.

Die erhaltene Verbindung bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit. Sie siedet bei 46°. Durch Abkühlung lässt sie sich zu einer eisähnlichen, durchsichtigen Masse vom Schmelzpunkt 15° kondensieren. Bewahrt man Schwefeltrioxyd längere Zeit auf, so geht es allmählich in eine undurchsichtige Modifikation über, die beim Erhitzen sublimiert (vgl. S. 114). Auf diese letzte Form des SO_3 werden wir bald nochmals zu sprechen kommen.

Bringt man Schwefeltrioxyd an die Luft, so entstehen weisse Nebel; es verbindet sich dann mit dem in der Luft vorhandenen Wasserdampf zu Schwefelsäure:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4,$$

und diese bildet wie HCl, (S. 97), da sie flüssig ist, kleine Tröpfchen; diese veranlassen dann die Nebelbildung.

Bringt man SO_3 in einen abgeschlossenen, feuchten Raum, so findet derselbe Vorgang statt, das vorhandene Wasser wird der Umgebung entzogen. Das Schwefeltrioxyd ist also ein hygroskopischer Stoff; bei der Besprechung der Trocknung von Gasen haben wir auch die

Schwefelsäure als einen derartigen Stoff kennen gelernt. Da sich aber das SO_3 seiner Flüchtigkeit wegen nicht bequem handhaben lässt, wird es nicht als Trockenmittel benutzt.

Die Bindung des Wassers durch SO_3 ist von grosser Wärmeentwicklung begleitet: gibt man Wasser zu festem SO_3, so wird ein Teil des Wassers durch die entwickelte Wärme plötzlich in Dampf umgewandelt.

Hat sich aus SO_3 durch Wasserzusatz Schwefelsäure gebildet, und setzt man nochmals festes SO_3 zu, so löst es sich in der entstandenen Säure: diese Lösung nennt man rauchende Schwefelsäure; sie findet in der Technik vielfach Anwendung.

Wie in den früher mitgeteilten Fällen (S. 95 und 124) spielt auch bei der Reaktionsfähigkeit des SO_3 die Gegenwart von Wasser eine wichtige Rolle. Vollständig trockenes SO_3 ist nicht reaktionsfähig.

Sehr bedeutende Mengen Schwefeltrioxyd werden zur Herstellung der

Schwefelsäure, H_2SO_4,

verarbeitet. Mit dieser Säure wollen wir uns jetzt eingehender beschäftigen. Wie Sie bereits wissen, kommt ihr die Formel H_2SO_4 zu. Sie wird im täglichen Leben auch Vitriolöl genannt und war schon im zehnten Jahrhundert bekannt, aber erst Basilius Valentinus (15. Jahrhundert) gab nähere Anweisungen über ihre Darstellung.

In der Natur findet man die freie Säure in einigen Flüssen, welche vulkanischen Gegenden entspringen. Gewisse Mollusken, wie Dolium galea, sezernieren sie spurenweise.

Da diese Säure, deren Salze man Sulfate nennt, zu den verschiedensten Zwecken benutzt wird, ist ihre technische Darstellung von hervorragender Bedeutung geworden. Dabei treten zwei Verfahren in den Vordergrund, welche hier näher erörtert werden sollen.

Das neuere, theoretisch einfachere Verfahren, welches das ältere zu verdrängen sucht, kommt darauf hinaus, dass man unter Zuhilfenahme gewisser Katalysatoren (Kontaktsubstanzen) aus Schwefeldioxyd und Sauerstoff zunächst Schwefelsäureanhydrid, SO_3, in der oben (S. 134) angegebenen Weise darstellt und dieses dann weiter zur Schwefelsäuredarstellung benutzt (Kontaktverfahren).

Zur Demonstration dieses Verfahrens eignet sich der in Fig. 38 abgebildete Apparat. Man entnimmt sowohl den Sauerstoff wie das SO_2 einer Bombe und leitet die Gase zur Trocknung durch konzentrierte Schwefelsäure, welche sich in einer dreihalsigen, sog. Woulffschen Flasche befindet; dabei sorgt man dafür, dass sich die Gasblasen aus

beiden Bomben in gleichschnellem Tempo entwickeln. Das getrocknete Gasgemisch wird darauf durch ein erhitztes Glasrohr aus schwer schmelzbarem Glase geleitet, in welchem sich Platinasbest befindet, das ist Asbest, welcher mit fein verteiltem, metallischem Platin, Platinmohr, vermischt ist. Das entstehende SO_3 entweicht in den Glaskolben, welcher an das Erhitzungsrohr angeschlossen ist, und kondensiert sich dort. Etwa entweichende Dämpfe können in dem daruntersteheuden, mit Wasser gefüllten Gefäss teilweise aufgefangen werden. Ist die Bildung von SO_3 im Gange, so lässt sich in diesem daruntergestellten

Fig. 38.

Wasser leicht das Vorhandensein von Schwefelsäure nachweisen, welche sich aus dem Trioxyd und Wasser gebildet hat.

Zur Herstellung von SO_3 nach diesem Verfahren verwendet man in der Technik SO_2, welches durch Verbrennen von natürlich vorkommenden Schwefelverbindungen des Eisens gewonnen wird. Bei dieser sog. „Röstung" der Erze bleibt Eisenoxyd zurück, während das entstandene SO_2 in eine Kammer geleitet wird, wo ihm die mitgerissenen festen Teilchen, sowie die Spuren Schwefelsäure, welche sich aus dem als Feuchtigkeit den Erzen anhängenden Wasser, dem SO_2 und dem Sauerstoff der Luft gebildet haben, entzogen werden. Dieses wird erreicht, indem man dem Gasstrom einen Wasserdampfstrahl entgegenspritzt.

Diese Reinigung des Schwefeldioxyds ist für das Gelingen der weiteren Operationen von grösster Bedeutung, da dem Gase bei der

geschilderten Behandlung auch gewisse Verunreinigungen entzogen werden, deren Vorhandensein die Kontaktsubstanz bald unwirksam machen, sog. Vergiftung der Kontaktsubstanz herbeiführen würde. Unter diesen Verunreinigungen ist besonders das Arsen zu nennen, welches sich stets in den zur SO_2-Darstellung benutzten Eisenverbindungen findet und von dem SO_2-Strome als Oxyd mitgeführt wird.

Das gereinigte Gemisch von Schwefeldioxyd und Luft wird durch passende Trockenapparate geleitet, sodann durch Röhrensysteme, in welchen es trockenfiltriert wird, das heisst, ihm werden die letzten Spuren fester Teilchen entzogen. Sodann wird der Gasstrom mit der Kontaktsubstanz, z. B. mit platiniertem Asbest, in Berührung gebracht. Hierbei ist indes zu beachten, dass die Umsetzung des SO_2 zu SO_3 nur innerhalb eines bestimmten Temperaturintervalls mit günstiger Ausbeute stattfindet. Ist die Temperatur nicht hoch genug, so entsteht nur wenig SO_3, ist sie zu hoch, so findet Zersetzung von gebildetem SO_3 in SO_2 und Sauerstoff statt, mit anderen Worten, auch in diesem Fall ist die Ausbeute gering. Etwa 200 bis 450° ist das günstigste Intervall, so dass man die Gase auf eine dazwischen liegende Temperatur erhitzt. Das den Kontaktapparaten entströmende Schwefelsäureanhydrid wird dann schliesslich zur Herstellung von Schwefelsäure, von rauchender Schwefelsäure (S. 135) usw. verwendet.

Handelt es sich um die Bereitung von H_2SO_4, so führt direkte Lösung des aus den Kontaktapparaten entweichenden SO_3 in Wasser nicht zum Ziel. Es bildet sich nämlich unter den geschilderten Verhältnissen jene oben (S. 134) als undurchsichtig bezeichnete, asbestartige, faserige Modifikation des SO_3, welche von Wasser nicht so leicht aufgenommen wird, wie die als durchsichtig bezeichnete Form. Schwefelsäure von etwa 98% Gehalt nimmt dagegen das undurchsichtige Anhydrid leicht und vollständig auf, und deshalb wird zur Darstellung reiner Schwefelsäure das gebildete SO_3 in 98%iger Säure gelöst. Die Auflösung wird in gusseisernen Apparaten vorgenommen, welche durch Säure von dieser Konzentration kaum angegriffen werden, während durch kontinuierlichen Wasserzulauf dafür gesorgt wird, dass die Konzentration der absorbierenden Säure stets die gleiche bleibt.

Aus dem Mitgeteilten ergibt sich von selbst, dass in der so hergestellten Schwefelsäure Arsen nicht zugegen ist, wohl aber lässt sich darin meistens Eisen nachweisen.

Das zweite, ältere Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäure kommt darauf hinaus, dass der Sauerstoff der Luft auf ein Gemisch von Schwefeldioxyd und Wasserdampf übertragen wird. Zu dieser Über-

tragung benutzt man Stickstoffdioxyd, NO_2, ein Gas, das wir später genauer kennen lernen werden, und welches sich aus Salpetersäure herstellen lässt. Die Gegenwart des NO_2 beschleunigt die Umsetzung von SO_2, Sauerstoff und Wasser zu Schwefelsäure in hohem Masse, und da man es nach Ablauf der Reaktion wieder unverändert vorfindet, kann man seine Wirkung als eine katalytische betrachten.

Was nun die technische Verwendung dieses zweiten Prinzips zur Darstellung der Schwefelsäure betrifft, so sei hier nur hervorgehoben, dass die Mischung der Gase (SO_2, Wasserdampf, Luft und NO_2) in grossen Kammern stattfindet, deren Wände aus Bleiplatten bestehen. Nur dieses Metall widersteht auf die Dauer der Einwirkung der sich in den Kammern bildenden verdünnten Schwefelsäure. Das Verfahren wird das Bleikammerverfahren genannt. Die verdünnte Säure wird später in flachen Platinretorten konzentriert.

Die sog. rohe Säure, welche nach diesem Verfahren gewonnen wird, enthält schwefelsaures Blei (Bleisulfat), da sich doch geringe Spuren der Kammerwände in der Säure lösen. Verdünnt man die Säure mit Wasser, so fällt das Bleisulfat, welches in verdünnter Säure weniger löslich ist, als in konzentrierter, als weisser Niederschlag zu Boden. Ausserdem findet man in der rohen Säure Arsenverbindungen, welche aus den zur Herstellung des Schwefeldioxyds angewandten Schwefelmetallen herrühren, sowie Stickstoffverbindungen. Die Farbe der rohen Säure ist meistens braun; sie entsteht, indem Staub und Stroh (die Säure wird in Glasballons, welche von Körben umhüllt sind, dem Transport übergeben) in die Säure geraten und von dieser verkohlt werden.

Am bequemsten erhält man reine Schwefelsäure mittels des Kontaktverfahrens; aber auch durch Destillation der rohen, soeben beschriebenen Säure ist es möglich, sich reine Schwefelsäure zu verschaffen; sie enthält dann aber immer noch einige Prozente Wasser.

Kühlt man sie auf niedere Temperatur ab, so scheiden sich Kristalle daraus ab. Werden diese von der anhängenden Flüssigkeit befreit, geschmolzen und abermals abgekühlt, so erhält man beim Erstarren der Flüssigkeit eine noch weniger Wasser enthaltende Säure. Durch Wiederholung dieser Behandlung bekommt man endlich Kristalle, welche bei $10{\cdot}5^0$ schmelzen, und deren Schmelzpunkt sich nach mehrmaliger Wiederholung des beschriebenen Verfahrens nicht mehr ändert. Dann ist vollständig reine Säure von der Zusammensetzung H_2SO_4 entstanden.

Reine Schwefelsäure bildet im flüssigen Zustande eine ölige Flüssig-

keit, deren Dichte 1·84 bei 15° ist; sie siedet bei 338°, zersetzt sich dabei aber etwas.

Die reine Säure leitet den elektrischen Strom praktisch nicht, ist demnach kein Elektrolyt (S. 46), enthält also keine Ionen. Dementsprechend ist sie (praktisch) wenig reaktionsfähig. Sie wird es erst, sobald sie sich durch Lösung in Wasser teilweise (oder ganz) in ihre Ionen spaltet.

Die Ionen der Schwefelsäure sind $H^{\cdot}H^{\cdot}$ und SO_4'', bzw. $H^{\cdot}$ und HSO_4', das heisst, wenn die Säure nur wenig verdünnt wird, spaltet sie sich in $H^{\cdot}$ und HSO_4'; wird die Verdünnung fortgesetzt, so spaltet sich das Anion HSO_4' stets mehr und mehr in $H^{\cdot}$ und SO_4'', so dass endlich bei hohen Verdünnungen die Säure in $H^{\cdot}H^{\cdot}$ und SO_4'' zerfallen ist.

Die Spaltung der Schwefelsäure in ihre Ionen während des Auflösens ist von starker Wärmeentwicklung begleitet. Giesst man Wasser in konzentrierte Schwefelsäure, so kann Explosion eintreten: durch die Wärmeentwicklung, welche dieser Zusatz hervorruft, wird ein Teil des Wassers, bzw. der Säure, plötzlich vergast, und infolgedessen wird die Flüssigkeit aus dem Gefässe herausgeschleudert. Deshalb soll die Verdünnung stets so ausgeführt werden, dass man die Säure, unter stetigem Umrühren, in eine grössere Menge Wasser giesst, welche sich in einer Schale befindet. Die entwickelte Wärme wird dann zur Erwärmung der grossen Wassermasse verbraucht, und dadurch wird einer plötzlichen Dampfentwicklung vorgebeugt.

Bei der Mischung von Schwefelsäure mit Wasser tritt eine bedeutende Kontraktion ein, das heisst: das Volumen des entstehenden Gemisches ist kleiner als die Summe der Raumteile Wasser und Säure, welche zu seiner Darstellung gedient haben.

Dass konzentrierte Schwefelsäure als wasserentziehendes (Trocken-) Mittel vielfach Verwendung findet, haben wir bereits mehrmals erwähnt.

Bringt man sie mit gewissen Verbindungen des Kohlenstoffs zusammen, welche ausser Kohlenstoff noch Wasserstoff und Sauerstoff im Gewichtsverhältnis 2 : 1 enthalten, z. B. mit Zucker, so entzieht sie denselben den Wasserstoff und den Sauerstoff unter Wasserbildung, während sich der Kohlenstoff als schwarze Masse abscheidet. Ebenso verkohlt sie Holz, Zeug und Papier. Wird ungeleimtes Papier in eine 78%ige Säure getaucht, so nimmt es ein hornartiges Aussehen an und wird widerstandsfähiger gegen Zug [sog. vegetabilisches Pergament(papier)].

Auf gefärbten Wollstoffen erzeugt die verdünnte Säure oft rote Flecke, welche durch Neutralisation mit einer Base verschwinden.

Die Anwendungen der Schwefelsäure in der Technik sind so mannigfaltig, dass hier nicht alle behandelt werden können, nur sei darauf hingewiesen, dass unter Benutzung von Schwefelsäure viele andere Säuren hergestellt werden. Als Beispiele hierfür haben wir bereits die Darstellung der Fluorwasserstoff-, der Chlorwasserstoff-, bzw. der Bromwasserstoffsäure kennen gelernt (S. 90, 96 u. 110); auch ihre Verwendung zur Darstellung der schwefligen Säure wurde bereits früher besprochen (S. 130).

Wird eine verdünnte Schwefelsäurelösung elektrolysiert, unter Benutzung von Platinplatten als Elektroden, so wird sie zu Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt. Der Vorgang lässt sich so deuten, dass in der wässerigen Säurelösung die Ionen $H^{\cdot}H^{\cdot}$ und SO_4'' vorhanden sind, und dass bei der Elektrolyse die Wasserstoffionen an der Kathode, die SO_4-Ionen an der Anode ihre elektrischen Ladungen verlieren. Das Wasserstoffion geht dabei in gasförmigen Wasserstoff über, welcher aus der Lösung entweicht, während das SO_4-Ion mit dem vorhandenen Wasser reagiert, unter Rückbildung von Schwefelsäure und Entweichen von Sauerstoff:

$$2\,SO_4 + 2\,H_2O = 2\,H^{\cdot}H^{\cdot}SO_4'' + O_2.$$

Von den physiologischen Eigenschaften der konzentrierten Säure ist besonders ihre starke kaustische, d. h. Gewebe zerstörende Wirkung hervorzuheben, ausserdem aber auch ihre spezifische Giftwirkung auf das Blut.

In der Medizin wird verdünnte Schwefelsäure zu therapeutischen Zwecken benutzt, deren Aufzählung uns hier zu weit führen würde. Bei Vergiftungen durch Schwefelsäure verabreicht man Gemische schleimiger Getränke, welchen zur Neutralisation der freien Säure Magnesia, das Oxyd des Metalls Magnesium, MgO, zugesetzt wird.

Wie jede andere Säure, lässt sich auch die Schwefelsäure zum Titrieren (S. 55) von Baselösungen verwenden. Zu diesem Zweck stellt man sich eine Schwefelsäurelösung von bekanntem Gehalte dar und bringt sie mit der zu bestimmenden Baselösung, unter Zusatz von Lackmus als Indikator, zusammen, ganz in der bei der Salzsäure (S. 54) beschriebenen Weise. Im Zusammenhang mit der Tatsache, dass die Schwefelsäure nicht wie die Salzsäure eine einbasische, sondern eine zweibasische Säure ist, ist jedoch bei dieser Titration ein Punkt zu beachten, auf den wir etwas näher eingehen wollen. Wir haben früher (S. 53) gesehen, dass ein Liter einer Natriumhydroxydlösung, welche ein Mol, also 40·06 g $NaOH$ enthält, von einer Salzsäurelösung, welche pro Liter ein Mol, also 36·46 g HCl enthält, neutralisiert wird. Solche Lösungen nannten wir „normale“ Lösungen. Nun findet die Um-

setzung zwischen Schwefelsäure und Natriumhydroxyd statt nach der Gleichung:

$$H_2SO_4 + 2\,NaOH = Na_2SO_4 + 2\,H_2O,$$

d. h. also, zur Neutralisation von zwei Molen ($2 \times 40{\cdot}06$ g) Natriumhydroxyd ist ein Mol (98·08 g) Schwefelsäure erforderlich. Eine normale Natriumhydroxydlösung, enthaltend 40·06 g $NaOH$ pro Liter, erfordert demnach zu ihrer Neutralisation ein Liter einer Schwefelsäurelösung, die $\frac{98{\cdot}08}{2} = 49{\cdot}04$ g Schwefelsäure pro Liter enthält. Man nennt nun eine solche Schwefelsäurelösung gleichfalls eine normale. Wir können diesen Ausdruck verallgemeinern, indem wir sagen: die Normallösung einer n-basischen Säure enthält pro Liter $\frac{1}{n}$ des Molekulargewichts der Säure. Die Normallösung einer zweibasischen Säure enthält also ein halbes, die einer dreibasischen ein drittel Molekulargewicht usw.: solche Lösungen sind untereinander äquivalent (S. 53).

Handelt es sich darum, die Gegenwart freier Schwefelsäure, bzw. ihrer Salze, d. h. also des SO_4''-Ions in verdünnter Lösung nachzuweisen, so benutzt man die Tatsache, dass Sulfationen mit Baryumionen eine (praktisch) in Wasser und Säuren unlösliche Verbindung bilden, das Baryumsulfat, $BaSO_4$, welches sich als weisser Niederschlag absetzt, wenn man in die auf SO_4''-Ionen zu untersuchende Flüssigkeit Baryumionen bringt. Da diese für sich nicht bestehen können, benutzt man statt ihrer eine wässerige Lösung irgend eines Baryumsalzes, z. B. des Chlorbaryums, $BaCl_2$, in welcher sich infolge elektrolytischer Dissoziation Baryumionen befinden. Die Umsetzung verläuft nach der Gleichung:

$$SO_4'' + Ba'' = BaSO_4.$$

Die Schwefelsäure ist nicht die einzige Sauerstoffsäure des Schwefels. Unter Sauerstoffsäuren versteht man solche Säuren, welche ausser dem ihnen allen charakteristischen Wasserstoff auch noch Sauerstoff enthalten.

Wir wollen hier in aller Kürze zwei andere Sauerstoffsäuren des Schwefels besprechen, nämlich die Überschwefelsäure und die Thioschwefelsäure. Die

Überschwefelsäure (Perschwefelsäure, $H_2S_2O_8$)

war zuerst nur in ihren Salzen bekannt, die Persulfate genannt werden. Sie wurden zuerst von Marshall 1891 hergestellt, nachdem schon Berthelot auf ihre Existenzmöglichkeit hingewiesen hatte. Die freie

Säure entsteht bei der Elektrolyse einer etwa 50%igen Schwefelsäure bei niederer Temperatur.

Es bildet sich dabei eine Verbindung, welcher die Formel $H_2S_2O_8$ zukommt. Man kann den Vorgang so deuten, dass in der 50%igen Lösung die Säure in $H^{\cdot}$ und HSO_4' dissoziiert ist (vgl. S. 139). Das Ion HSO_4' verliert an der Anode seine elektrische Ladung und geht dabei in $(HSO_4)_2$, das ist in $H_2S_2O_8$ über, indem je zwei entladene Ionen zusammentreten. Elektrolysiert man das saure Kaliumsalz der Schwefelsäure, Kaliumhydrosulfat, $KHSO_4$, in wässeriger Lösung unter den beschriebenen Verhältnissen, so entsteht das Kaliumsalz der Überschwefelsäure, $K_2S_2O_8$, welches sich als Niederschlag zu Boden setzt, da es in der Lösung nicht merklich löslich ist.

Sowohl die Überschwefelsäure selbst, wie ihre Salze, zersetzen sich leicht in wässeriger Lösung:

$$2K_2S_2O_8 + 2H_2O = 4KHSO_4 + O_2.$$

Aus Jodkalium scheiden sie freies Jod ab nach der Gleichung:

$$K_2S_2O_8 + 2KJ = 2K_2SO_4 + J_2.$$

Die

Thioschwefelsäure, $H_2S_2O_3$,

wurde zuerst 1813 von Gay-Lussac in verdünnter Lösung erhalten. Als reine Säure ist sie im freien Zustande nicht bekannt, da sie sich sehr leicht zersetzt. Ihre Salze, die Thiosulfate, welche Chaussier 1799 zuerst beschrieb, lassen sich dagegen leicht darstellen. Eines der wichtigsten ist das Natriumthiosulfat, $Na_2S_2O_3$, welches früher fälschlich Natriumhyposulfit genannt wurde. Es entsteht, wenn man eine konzentrierte wässerige Lösung von Natriumsulfit, Na_2SO_3, mit Schwefel erwärmt. Starke Säuren, wie Salzsäure und Schwefelsäure zersetzen die Lösungen der Thiosulfate sofort, schwache dagegen erst nach längerer Zeit. Dabei bildet sich schweflige Säure, sowie freier, fein verteilter Schwefel, welcher der Flüssigkeit ein milchig trübes Aussehen erteilt.

Bemerkenswert und technisch wichtig ist die Eigenschaft der Thioschwefelsäure und ihrer Salze, als starke Reduktionsmittel zu wirken.

Durch Chlor werden die Thiosulfate nach folgender Gleichung umgesetzt:

$$Na_2S_2O_3 + 4Cl_2 + 5H_2O = 2NaCl + 2H_2SO_4 + 6HCl.$$

Freies Chlor wird demnach zu Salzsäure reduziert, und man benutzt den beschriebenen Vorgang, um das beim Bleichen mit Chlorpräparaten in den Fasern der Gewebe zurückbleibende Chlor daraus zu entfernen.

Die entstehenden Reaktionsprodukte lassen sich mit Wasser fortwaschen. Man nennt das Natriumthiosulfat wegen seiner Chlor zerstörenden Wirkung auch Antichlor.

Während die Thiosulfate durch Chlor in Sulfate übergeführt werden (siehe obige Gleichung), setzt Jod sie in die sog. Tetrathionate um. So z. B.:

$$2\,Na_2S_2O_3 + J_2 = Na_2S_4O_6 + 2\,NaJ.$$

$Na_2S_4O_6$ heisst Natriumtetrathionat; es ist das Natriumsalz der Tetrathionsäure und ist in festem Zustande sowohl, wie in wässeriger Lösung farblos.

Die beschriebene Umsetzung verläuft schnell, und ihr Ende lässt sich scharf feststellen. Das freie Jod, welchem man $Na_2S_2O_3$ zusetzt, färbt ja die wässerige Lösung braun, während die entstehenden Produkte ($Na_2S_4O_6$ und NaJ) ungefärbt sind. Daher zeigt das Verschwinden der braunen Farbe des Reaktionsgemisches das Ende der Reaktion an.

Setzt man der Flüssigkeit gegen Ende der Reaktion etwas Stärkelösung zu, so wird sie tiefblau gefärbt (S. 114). Diese Farbe verschwindet, sobald alles Jod aufgebraucht ist, und daher tritt der Farbenumschlag am Schlusse der Reaktion durch diesen Stärkezusatz noch deutlicher hervor.

Der beschriebenen Umwandlung kommt in der analytischen Chemie eine grosse Bedeutung zu, deshalb soll sie hier etwas näher betrachtet werden.

Wir haben früher (S. 116) gesehen, dass viele oxydierende Stoffe, wie z. B. Chlor und Brom, aus jodwasserstoffsauren Salzen Jod in Freiheit setzen. Bestimmen wir die Menge des in Freiheit gesetzten Jods mittels einer titrierten Natriumthiosulfatlösung, d. h. mittels einer Lösung, von welcher wir wissen, wieviel Jod sie zu binden vermag, so lässt sich leicht berechnen, wieviel Chlor, bzw. Brom, ursprünglich vorhanden gewesen ist.

Die beschriebene Bestimmungsmethode trägt den Namen Jodometrie.

Von den Halogenverbindungen des Schwefels sollen hier nur die Chloride der Schwefelsäure näher besprochen werden. Die Formel der Schwefelsäure haben wir bisher stets in der Form H_2SO_4 geschrieben: es ist dies die empirische Formel der Säure. Aber wie sich für H_2S eine Strukturformel aufstellen liess, können wir dieses auch für die Schwefelsäure tun. Man kann in der Schwefelsäure, wie überhaupt in allen Sauerstoffsäuren, den Wasserstoff mit Sauerstoff zu einer Hydroxylgruppe verbunden annehmen. Man tut dieses, weil

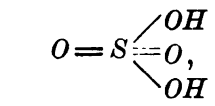
sich viele Reaktionen der Säuren unter Zugrundelegung dieser Annahme in einfacher Weise erklären lassen.

Wie sich in den Metallhydroxyden, z. B. $NaOH$, das Hydroxyl durch Chlor ersetzen lässt, man denke nur an die Umsetzung:

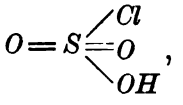
$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O,$$

so gibt es auch Stoffe, welche man sich entstanden denken kann durch Ersetzung der in der Schwefelsäure vorhandenen Hydroxylgruppen durch Chlor.

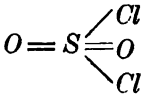
Schreiben wir die Strukturformel der Schwefelsäure in der Form:



so wird den genannten Stoffen, je nachdem eine der Hydroxylgruppen oder beide durch Cl ersetzt worden sind, die Formel:



bzw.



zukommen. Man nennt die erste Verbindung Chlorsulfonsäure, die zweite Sulfurylchlorid. Ehe wir zur näheren Betrachtung dieser Chlorverbindungen der Schwefelsäure übergehen, müssen wir noch auf eine Eigentümlichkeit der Strukturformeln dieser Stoffe, sowie der Schwefelsäure, hinweisen.

Bei der Besprechung des Schwefelwasserstoffs sagten wir, der Schwefel sei zweiwertig oder bivalent (S. 127). Aus den hier gegebenen Strukturformeln der Schwefelsäure und der von ihr abgeleiteten Chloriden ersehen wir aber, dass der Schwefel als sechswertiges Element auftritt. Nur unter der Annahme, dass der Schwefel in diesen Fällen sechs Bindungsfähigkeiten haben kann, lassen sich die gegebenen Formeln für diese Stoffe konstruieren.

Wir stehen hier dem häufig vorkommenden Falle gegenüber, dass man sich gezwungen sieht, die Valenz eines Elements als veränderlich anzunehmen. So kann der Schwefel zwei-, bzw. sechswertig sein; aber auch als vierwertig kennen wir ihn in der Verbindung SCl_4, dem Schwefeltetrachlorid. Wir werden später sehen, dass nach dem heutigen Stande unserer Wissenschaft auch beim Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor und vielen anderen Elementen diese wechselnde Valenz zur Erklärung beobachteter Tatsachen heranzuziehen ist. Die

Chlorsulfonsäure, $SO_2(OH)Cl$,

welche uns ein Beispiel eines sog. Säurechlorids liefert, entsteht beim Erwärmen eines Gemisches von Schwefeltrioxyd und Chlorwasserstoff:

$$SO_3 + HCl = SO_2(OH)Cl.$$

Sie wurde 1856 von Williamson zuerst bereitet und bildet eine farblose Flüssigkeit von der Dichte 1·78 bei 0°, welche unter 760 mm Druck bei 155·3° siedet.

Wird die Chlorsulfonsäure mit Wasser behandelt, so entstehen, entsprechend der Gleichung:

$$SO_2(OH)Cl + H_2O = H_2SO_4 + HCl$$

Schwefelsäure und Salzsäure. Dementsprechend raucht die Säure an der Luft infolge der Bildung von Salzsäure, durch Vermittlung des Wasserdampfes der Luft.

Da die Chlorsulfonsäure mit Wasser Schwefelsäure und Salzsäure liefert, lässt sie sich auch als ein „gemischtes Anhydrid" dieser beiden Säuren auffassen.

Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2,

welches 1838 von Regnault zuerst erhalten wurde, entsteht beim Einleiten von Chlor in flüssiges Schwefeldioxyd. Die Umsetzung erfolgt indes sehr langsam; wird Kampfer zugesetzt, so beschleunigt er den Vorgang katalytisch. Das Chlorid bildet eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, deren Dichte bei 0° 1·70 beträgt. Ihr Siedepunkt liegt unter Atmosphärendruck bei 69·1°. Wie alle Säurechloride zersetzt es sich mit Wasser. Ist wenig Wasser zugegen, so verläuft der Vorgang nach dem Schema:

$$SO_2Cl_2 + H_2O = SO_2(OH)Cl + HCl.$$

Viel Wasser dagegen zersetzt es nach der Gleichung:

$$SO_2Cl_2 + 2\,H_2O = H_2SO_4 + 2\,HCl.$$

Wir wollen uns jetzt den beiden anderen Elementen zuwenden, welche dem Schwefel in vielen Eigenschaften ähnlich sind (S. 118), dem

Selen ($Se = 79{\cdot}2$) und Tellur ($Te = 127{\cdot}6$).

Das Selen, welches 1817 von Berzelius im Schlamme der Bleikammern einer Schwefelsäurefabrik entdeckt wurde, kommt in der Natur in einigen Mineralien vor, von welchen der aus Kupfer, Blei und Selen bestehende Zorgit hauptsächlich zur Selendarstellung benutzt wird.

Wie der Schwefel, so kommt auch das Selen in verschiedenen allo-

tropen Zuständen vor, doch sind ihre Beziehungen zueinander noch nicht in allen Richtungen erforscht.

Der Schmelzpunkt des Selens ist 217°, der Siedepunkt bei Atmosphärendruck 690°. Zur Erkennung des Elements kann man sich der Tatsache bedienen, dass es beim Erhitzen an der Luft einen an faulen Rettig erinnernden Geruch entwickelt.

Die grosse Analogie in den Eigenschaften des Schwefels, Selens und Tellurs äussert sich auch in der Zusammensetzung der Verbindungen dieser Elemente, wie folgende Übersicht zeigt:

H_2S	H_2Se	H_2Te
SO_2	SeO_2	TeO_2
H_2SO_3	H_2SeO_3	H_2TeO_3
H_2SO_4	H_2SeO_4	H_2TeO_4 usw.

Selenwasserstoff, H_2Se,

lässt sich, ganz analog dem H_2S, durch Zersetzung des Seleneisens, $FeSe$, durch verdünnte Salzsäure herstellen. Er wurde 1817 von Berzelius entdeckt. Bei gewöhnlicher Temperatur ist H_2Se ein farbloses, sehr giftiges Gas. Es erzeugt heftigste Reizung der Augen, der Nase und des Halses, unter Umständen auch vollkommenen Verlust des Geruchsinnes. Bei — 64° lässt es sich verflüssigen; es siedet unter 760 mm Druck bei — 42°. Bei gewöhnlicher Temperatur lösen sich etwa 3 Raumteile in einen Raumteil Wasser. Die wässerige Lösung reagiert sauer und scheidet beim Stehen an der Luft rotes Selen ab, indem Oxydation stattfindet:

$$2H_2Se + O_2 = 2H_2O + 2Se.$$

Auf die leichte Zersetzlichkeit des H_2Se durch Sauerstoff ist die Giftigkeit des Gases zurückzuführen: das gebildete Selen setzt sich in fein verteiltem Zustande in den Geweben, besonders in den Schleimhäuten der Nase, sowie in den Bronchien, ab und gibt zu einer Reizung dieser Organe Anlass.

Die Eigenschaften der wässerigen Lösung des Gases sind denjenigen einer Schwefelwasserstofflösung völlig analog. So gibt der Selenwasserstoff in den Lösungen vieler Metallsalze Niederschläge der entsprechenden Selenmetalle (Selenide).

Wird Selen an der Luft oder in Sauerstoff erhitzt, so verbrennt es mit blauer Flamme zu

Selendioxyd, SeO_2,

dem Anhydrid der selenigen Säure, H_2SeO_3. Das Dioxyd, welches gleichfalls 1817 von Berzelius zuerst hergestellt wurde, ist bei ge-

wöhnlicher Temperatur, im Gegensatz zum SO_2, ein fester Stoff, welcher sich in Wasser zu seleniger Säure, H_2SeO_3, löst. Während die schweflige Säure ein Reduktionsmittel ist, ist die selenige Säure ein Oxydationsmittel, d. h. sie gibt leicht ihren Sauerstoff ab und geht dabei in Selen über.

Schweflige Säure reduziert die selenige Säure sehr leicht; man bedient sich dieser Reaktion zum Nachweis der selenigen Säure und ihrer Salze.

$$H_2SeO_3 + 2\,H_2SO_3 = Se + 2\,H_2SO_4 + H_2O.$$

Wird selenigsaures Natrium, Na_2SeO_3, mit kräftigen Oxydationsmitteln behandelt, so entsteht das Natriumsalz der Selensäure, Na_2SeO_4. Die freie Selensäure, welche 1827 von Mitscherlich entdeckt wurde, bildet mit wenig Wasser eine ölige Flüssigkeit, welche der Schwefelsäure sehr ähnlich sieht. Sie erstarrt leicht zu Kristallen von der Dichte 2·95 bei 15° und dem Schmelzpunkt 58°. Von der Schwefelsäure unterscheidet sie sich durch ihr starkes Oxydationsvermögen. Mit Salzsäure entwickelt sie Chlor nach dem Schema:

$$H_2SeO_4 + 2\,HCl = H_2SeO_3 + Cl_2 + H_2O.$$

Diese Reaktion kann dazu dienen, die Selensäure von der Schwefelsäure zu unterscheiden. Da sowohl Baryumseleniat wie Baryumsulfat weisse, in Wasser und Säuren praktisch unlösliche Niederschläge sind, lässt uns der Zusatz von Baryumionen bei der Trennung der beiden Säuren im Stich.

Die Seleniate führen im Organismus zur Bildung von H_2Se und sind daher sehr giftig.

Obwohl das Tellur in vielen Eigenschaften an Selen und Schwefel erinnert, liegen doch auch grössere Unterschiede zwischen den drei Elementen vor. Tellur kommt in der Natur in gewissen Mineralien neben Schwefel und Selen vor und wurde zuerst 1782 von Müller von Reichenstein als Element erkannt. Auf die verschiedenen Verfahren zur Abscheidung dieses Stoffes aus den in der Natur vorkommenden Mineralien soll hier nicht näher eingegangen werden. Er hat metallisches Aussehen und zeigt Silberglanz. Neben dieser metallischen Form ist eine andere (allotrope) Modifikation bekannt, welche geringere Dichte besitzt.

Mit Metallen bildet das Tellur Verbindungen, die Telluride, welche eine den Schwefelmetallen analoge Zusammensetzung haben. Sie entwickeln mit starken Säuren

Tellurwasserstoff, H_2Te,

ein übelriechendes, sehr giftiges Gas, welches 1810 von Davy entdeckt wurde. Sein chemisches Verhalten ist dem des H_2S und H_2Se sehr ähnlich. Beim Arbeiten mit Tellurverbindungen nehmen Atem und Hautausdünstung des Experimentators einen sehr starken, höchst widrigen Knoblauchgeruch an. Schon äusserst geringe Spuren (1 mg) genügen, diesen Geruch hervorzurufen.

In Sauerstoff oder Luft verbrannt, liefert Tellur

Tellurdioxyd, TeO_2;

auch diese Verbindung wurde von Berzelius zuerst hergestellt. Die von ihr abzuleitende, sehr giftige tellurige Säure, H_2TeO_3, ist insofern interessant, als sie Eigenschaften aufweist, welche von denjenigen der entsprechenden Schwefel-, bzw. Selenverbindung abweichen. Sie bildet einen weissen, in Wasser wenig löslichen Stoff, welcher nur sehr schwach saure Eigenschaften besitzt.

Die Tellursäure, H_2TeO_4, welche aus der tellurigen Säure durch starke Oxydationsmittel entsteht, (Berzelius), ist der Schwefelsäure sehr unähnlich. Sie stellt einen in Wasser wenig löslichen Stoff dar mit schwach sauren Eigenschaften. Ihr Anhydrid, TeO_3, ist eine braungelbe Masse, welche in Wasser (praktisch) unlöslich ist.

Zwölfte Vorlesung.

Das nächste Element, dessen Eigenschaften wir studieren wollen, ist der

Stickstoff ($N = 14{\cdot}04$).

Er wurde 1772 von Rutherford zuerst isoliert, während mehrere Forscher ihn schon vorher unter Händen gehabt hatten. Es blieb Lavoisier vorbehalten, Rutherfords Entdeckung, sowie die einige Jahre später erfolgte Erkennung des Stickstoffs als Element durch Scheele und Priestley weiter zu verwerten.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist dieses Element ein Gas, das in freiem Zustande etwa vier Fünftel der Atmosphäre ausmacht.

In gebundenem Zustande ist der Stickstoff in sehr vielen pflanzlichen und tierischen Stoffen vorhanden, wie z. B. in den Eiweissstoffen, in den Alkaloiden, das sind organische Stoffe, welche in gewissen Pflanzen angetroffen werden, im Guano, das sind Exkremente gewisser Seevögel, usw. Auch kommt er in grossen Mengen als Bestandteil der salpetersauren Salze vor, die wir bald kennen lernen werden, sowie an vielen Stellen der Erde in den Steinkohlen.

In nicht ganz reinem Zustande, weil noch mit kleinen Mengen anderer Gase vermischt, lässt er sich aus der Luft darstellen, wenn man ihr den Sauerstoff mittels leicht oxydierbarer Stoffe entzieht, welche mit dem Sauerstoff nicht flüchtige oder leicht zu entfernende Verbindungen bilden. Legt man z. B. in eine geschlossene, mit Luft gefüllte Flasche einige Stücke Phosphor, und öffnet man sie nach einiger Zeit, nachdem man sie umgekehrt hat, unter Wasser, so füllt das Wasser die Flasche bis auf ein Fünftel an: das zurückbleibende Gas ist Stickstoff.

Leitet man einen Luftstrom über glühendes Kupfer, das sich in einer Röhre aus schwer schmelzbarem Glase befindet, so verbindet sich der Sauerstoff der Luft mit dem Kupfer zu schwarzem Kupferoxyd, CuO, und das aus der Röhre austretende Gas ist ebenfalls nahezu reiner Stickstoff.

Ganz reiner Stickstoff lässt sich aus vielen Stickstoffverbindungen darstellen; so z. B. durch Oxydation seiner Wasserstoffverbindung NH_3,

des Ammoniaks, mittels glühenden Kupferoxyds, oder aus allen Stickstoffsauerstoffverbindungen, indem man sie mit Kupfer glüht, wobei ihnen der Sauerstoff entzogen wird.

Zu einer bequemen Darstellungsmethode von reinem Stickstoff führt die Oxydation des Ammoniaks mit Hilfe eines Oxydationsmittels, das bei seiner Reduktion ebenfalls Stickstoff liefert. Dieses Oxydationsmittel ist die salpetrige Säure, welche wir bald besprechen werden, und der die Formel HNO_2 zukommt. Mit Ammoniak bildet sie die Verbindung $N_2H_4O_2$, Ammoniumnitrit, welche beim Erhitzen neben Wasser völlig reinen Stickstoff liefert, nach der Gleichung:

$$N_2H_4O_2 = 2H_2O + N_2.$$

Der Stickstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses, geruch- und geschmackloses Gas, dessen Dichte, auf Sauerstoff bezogen, bei 0° und 760 mm Druck 0·8775 beträgt. Das Molekulargewicht ist also:

$$32 \times 0{\cdot}8775 = 28{\cdot}08.$$

Beim Abkühlen auf — 194° wird der Stickstoff unter Atmosphärendruck flüssig und bildet eine farblose Flüssigkeit, die bei — 214° erstarrt.

In Wasser ist dieses Gas nur wenig löslich; es folgt dem Henryschen Gesetz. Bei 10° löst 1 Liter Wasser nur etwa 19 ccm Stickstoff.

Der Stickstoff ist sehr wenig reaktionsfähig und verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht direkt mit anderen Elementen. Bei hoher Temperatur vermag er jedoch mit einigen wenigen Elementen in Verbindung zu treten, so z. B. mit Silicium, Lithium und Magnesium.

Die dabei entstehenden Verbindungen nennt man Nitride. Mit Magnesium entsteht z. B. nach der Gleichung:

$$3Mg + N_2 = Mg_3N_2,$$

das Magnesiumnitrid.

Man benutzt diese Eigenschaft, um stickstoffhaltigen Gasgemischen den Stickstoff zu entziehen.

Lässt man durch ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff elektrische Funken schlagen, so tritt Vereinigung ein.

Von grösster Bedeutung für den Haushalt der organischen Welt ist die Fähigkeit gewisser Bakterien, welche sich in der Ackererde finden, freien Stickstoff direkt aufzunehmen und ihn in komplizierte Stickstoffverbindungen zu verwandeln. Beim Absterben dieser Bakterien geraten die gebildeten Stickstoffverbindungen in den Boden, wo sie durch andere Bakterien umgesetzt werden und dadurch den höheren Pflanzen wieder zu Gute kommen. Auch die zur Familie der Legu-

minosen gehörigen Pflanzen spielen in dieser Hinsicht eine wichtige Rolle (Hellriegel und Wilfarth 1886). Auf den Wurzeln dieser Pflanzen bilden sich unter gewissen Umständen Knöllchen, sog. Wurzelknöllchen, in welchen ebenfalls Bakterien aufgefunden wurden, welche freien Stickstoff aufnehmen. Sie wandeln ihn in Verbindungen um, welche zur Ernährung dieser Pflanzen dienen (sog. Assimilation des Stickstoffs). Fig. 39 ist eine Abbildung solcher auf Leguminosenwurzeln vorkommender Knöllchen.

Fig. 39.

Die im Tierkörper vorhandenen, für das Leben der Tiere unbedingt notwendigen Stickstoffverbindungen entstammen den Pflanzen; daher liegt die grosse Bedeutung der eben geschilderten Prozesse, welche sich im Ackerboden abspielen, auf der Hand.

Um freien Stickstoff nachzuweisen gibt es, infolge seiner geringen Reaktionsfähigkeit, keine spezifische Reaktion. Zu seinem Nachweis benutzt man häufig die Tatsache, dass ein brennender Holzspan darin erlöscht. Natürlich sind etwa beigemischte Gase vorher zu entfernen.

Bevor wir uns zur Besprechung der Verbindungen des Stickstoffs wenden, ist es vielleicht angebracht, einiges über die atmosphärische Luft mitzuteilen, welche für das Leben der Pflanzen und Tiere von hervorragender Bedeutung ist.

Lavoisier wies 1774 nach, dass Sauerstoff und Stickstoff die Hauptbestandteile der Luft bilden.

Nach unseren heutigen Kenntnissen ist die Luft ein Gemisch verschiedener Gase; ihre Zusammensetzung ist zwar recht kompliziert, aber wenn man den sehr wechselnden Feuchtigkeitsgehalt nicht in Betracht zieht, ist sie ziemlich konstant. Die Erklärung dieser Tatsache wird später gegeben werden. 1 Liter trockner Luft wiegt bei 0° und 760 mm Druck 1·293 g.

Wir sagten soeben, die Luft sei ein Gemisch von Sauerstoff und Stickstoff; dass dem tatsächlich so ist, und dass wir hier nicht einer Verbindung dieser beiden Gase gegenüberstehen, lässt sich aus mehreren Tatsachen folgern.

Nehmen wir für einen Augenblick Abstand davon, dass neben Sauerstoff und Stickstoff in der Luft geringe Mengen anderer Gase vorhanden sind, so findet man zwar das Verhältnis zwischen den beiden Hauptbestandteilen annähernd gleich 4 Moleküle Stickstoff auf 1 Molekül Sauerstoff, aber die Abweichung von diesem Verhältnis ist doch noch so gross, dass sie nicht auf Rechnung der unvermeidlichen Versuchsfehler gesetzt werden kann.

Dass wir es mit einem Gemisch zu tun haben, ergibt sich aus der Tatsache, dass die beiden Gase in der Luft ihre ursprünglichen Eigenschaften behalten haben. Läge eine Verbindung vor, so würde dieses, wie wir wissen, nicht der Fall sein (S. 15).

Stellt man sich durch Mischen von Sauerstoff und Stickstoff, in dem Verhältnis, in welchem sie in der Luft vorkommen, ein Gemisch her, so ist dieses nahezu völlig identisch mit atmosphärischer Luft. Überdies entsprechen die Mengen Sauerstoff und Stickstoff, welche sich beim Schütteln von Luft mit Wasser darin auflösen, vollständig den Mengen Sauerstoff und Stickstoff, welche sich beim Schütteln der elementaren Gase mit Wasser im gleichen Volumen desselben lösen, bei gleicher Temperatur und gleichem Druck.

Ausser Sauerstoff und Stickstoff finden sich in trockner atmosphärischer Luft einige gasförmige Verbindungen, welche wir später kennen lernen werden, sowie vielleicht ganz kleine Mengen Ozon und Wasserstoff, überdies auch noch einige elementare Gase, welche noch weniger reaktionsfähig sind wie der Stickstoff, und welche man unter dem Namen Edelgase zusammenfasst. Die Erklärung dieses Namens kann erst später, bei der Behandlung des Goldes, gegeben werden. Zu diesen Gasen gehört in erster Linie das 1894 von Rayleigh und Ramsay entdeckte Argon, weiter das 1869 zuerst von Lockyer in der Sonnenatmosphäre entdeckte Helium, und schliesslich noch Xenon, Neon und Krypton.

Das Argon ($A = 39{\cdot}9$), ein farb- und geruchloses Gas, das sich auch in einigen Mineralquellen findet, lässt sich aus reiner, trockner Luft darstellen, indem man ihr erst den Sauerstoff mittels glühenden Kupfers und nachher den Stickstoff mittels glühenden Magnesiums entzieht.

Das Helium ($H = 4$) findet sich ausser in der Luft auch eingeschlossen in einigen Mineralien. Es konnte bisher noch nicht verflüssigt werden.

Die Zusammensetzung der Luft ist nach genauen Bestimmungen folgende: in 100 Raumteilen trockner Luft finden sich:

78·22 Raumteile Stickstoff,
20·82 „ Sauerstoff,
0·93 „ Argon usw.,
0·03 „ Kohlendioxyd.

Wird reine Luft stark abgekühlt, so verdichtet sie sich zu einer etwas bläulichen Flüssigkeit, die bei — 187° siedet. Indem der leichter flüchtige Stickstoff aus der flüssigen Luft zuerst verdampft, bleibt ein sauerstoffreicheres Gemisch zurück.

Flüssige Luft wird im Grossen dargestellt und zur Erzeugung sehr tiefer Temperaturen benutzt.

Wie beim Übergang von flüssigem Wasser in den Dampfzustand Wärme von aussen her aufgenommen wird, so ist auch zur Überführung der flüssigen Luft in den Gaszustand Wärmezufuhr von aussen her erforderlich. Überlässt man die Flüssigkeit bei Atmosphärendruck sich selbst, so tritt schnelle Verdampfung ein. Dabei wird der zurückbleibenden Flüssigkeit Wärme entzogen, welche von der Umgebung nachgeliefert wird; die Umgebung kühlt sich also ab. Um flüssige Luft aufzubewahren verwendet man sogenannte Weinhold-Dewarsche Vakuumgefässe (Fig. 40). Sie bestehen aus zwei konaxialen Glaszylindern, die am oberen und am unteren Rande miteinander verschmolzen sind. Der Raum zwischen den Wandungen ist evakuiert, um eine bessere Isolierung gegen die Wärme der Umgebung zu erreichen. Ausserdem sind die Glaswände häufig mit einer spiegelnden Silberschicht bedeckt, um

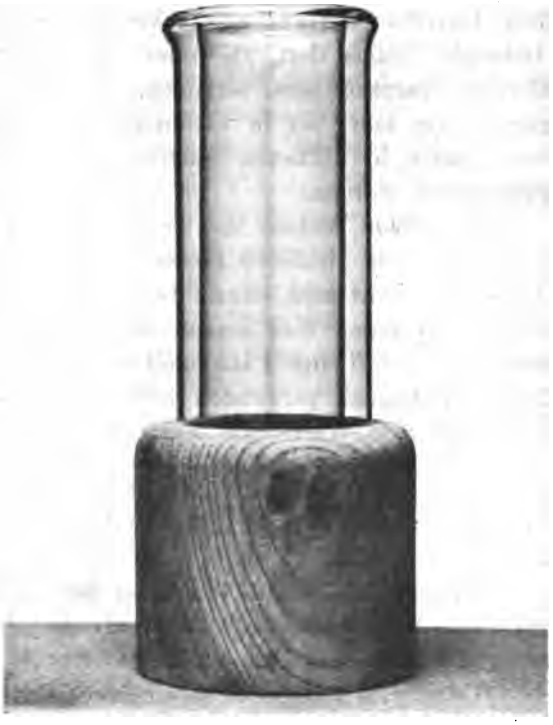


Fig. 40.

Wärmeaufnahme durch Strahlung möglichst zu vermeiden. In derartigen Gefässen lässt sich flüssige Luft tagelang aufbewahren, so dass sie unter den nötigen Kautelen sogar zum Versand gebracht werden kann.

Nach dieser kleinen Abschweifung wollen wir uns der Besprechung der Stickstoffverbindungen zuwenden, und zwar in erster Linie den Stickstoffwasserstoffverbindungen. Die wichtigste derselben ist das

Ammoniak, NH_3.

Diese bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Verbindung war schon dem Basilius Valentinus bekannt. In der Natur finden wir das Ammoniak immer dort, wo organische Stickstoffverbindungen, wie z. B. Eiweiss, Harnstoff usw. verfaulen. Verbindungen des Ammoniaks begegnen wir daher oft in verunreinigten Gewässern, sowie im Ackerboden; auch in Vulkanen entströmenden Gasen ist das Ammoniak oft aufgefunden worden.

Die direkte Bildung des Ammoniaks aus seinen Elementen gelingt nur unter dem Einflusse elektrischer Funken. Man muss aber das Ammoniak sofort nach seinem Entstehen aus dem Gasraum fortschaffen, weil die Reaktion Halt macht, sobald sich von einem aus 3 Raumteilen Wasserstoff und 1 Raumteil Stickstoff bestehenden Gemisch etwa 2% in Ammoniak verwandelt haben. Das NH_3 zersetzt sich nämlich dann wieder in Wasserstoff und Stickstoff. Das Gleichgewicht:

$$3H_2 + N_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

ist demnach unter den angegebenen Verhältnissen stark nach links verschoben (S. 61).

Ammoniak bildet sich auch bei der Reduktion von Stickstoffsauerstoffverbindungen mittels Wasserstoffs, wobei als Nebenprodukt Wasser entsteht. Wir werden dieser Reaktion noch später begegnen.

Weiter wird Ammoniak entwickelt bei der trockenen Destillation, d. h. beim Erhitzen unter Ausschluss von Luft, vieler stickstoffhaltiger organischer Verbindungen und der Steinkohlen, welche, wie bereits oben gesagt wurde, immer Stickstoffverbindungen enthalten.

In grossen Mengen wird es, wie wir später sehen werden, bei der Leuchtgas-, sowie bei der Koksfabrikation gewonnen. Nach vorhergegangener Reinigung wird es, entweder durch Druck verflüssigt in Stahlbomben, Fig. 24, oder in Wasser gelöst, als „Ammoniaklösung“ in den Handel gebracht.

Im Laboratorium entnimmt man das Ammoniakgas gewöhnlich entweder den Bomben, oder man stellt es sich durch Erhitzen der Ammo-

niaklösung her. In letzterem Falle trocknet man das Gas mittels Natriumhydroxyds oder ungelöschten Kalks. Schwefelsäure, sowie Chlorcalcium, lassen sich dazu aus später zu erörternden Gründen nicht verwenden.

Man fängt das Ammoniakgas, weil es sich in Wasser stark löst, über Quecksilber auf oder sammelt es, weil es leichter ist als Luft, in umgekehrt aufgestellten Gefässen.

Das Ammoniak ist ein farbloses Gas von stechendem Geruch. Durch Abkühlen auf $-38{\cdot}5^0$ lässt es sich bei Atmosphärendruck verflüssigen und bildet dann eine farblose Flüssigkeit, welche bei $-75{\cdot}5^0$ erstarrt.

Die Dichte des Gases, bezogen auf Sauerstoff, ist 0·533, das Molekulargewicht demnach $32 \times 0{\cdot}533 = 17{\cdot}07$. Weil das Atomgewicht des Stickstoffs zu 14·04 gefunden wurde, ergibt sich für die Formel des Ammoniaks also NH_3. Stickstoff verhält sich hier mithin wie ein dreiwertiges Element.

Ammoniak ist in Wasser sehr leicht löslich, folgt dementsprechend (S. 65) bei der Lösung nicht genau dem Henryschen Gesetze. Bei gewöhnlicher Temperatur löst ein Raumteil Wasser etwa 700 Raumteile Ammoniakgas. Durch Erhitzen lässt es sich völlig aus der Lösung austreiben (S. 65). Auch in Alkohol löst sich das Ammoniak leicht auf: 1 Raumteil Alkohol löst bei 20^0 etwa 230 Raumteile NH_3.

Die wässerige Lösung des Ammoniaks bläut roten Lackmus; sie hat also basische Eigenschaften, und wir schliessen daraus auf das Vorhandensein von Hydroxylionen. Diese Hydroxylionen können nur von dem Wasser herrühren, in welchem das Ammoniak gelöst ist, wir müssen also schliessen, dass das Gas sich mit dem Wasser zu einer Verbindung umgesetzt hat, welche in Wasser u. a. in Hydroxylionen zerfällt. Auf Grund der Reaktionen, welche diese wässerige Ammoniaklösung mit anderen Stoffen gibt, nimmt man das Vorhandensein einer Verbindung an, welche durch die Vereinigung einer Molekel NH_3 mit einer Molekel H_2O entsteht. Da diese Verbindung in wässeriger Lösung OH'-Ionen liefert, schreibt man ihre Formel NH_4OH. In wässeriger Lösung ist demnach neben dem Anion OH' das Kation $NH_4^{\cdot}$ zugegen. Man nennt dieses Ammonium. Das NH_4OH, Ammoniumhydroxyd, kennt man nicht in reinem Zustande. Es ist eine schwache Base, d. h. in wässeriger Lösung ist es nur zu einem kleinen Teil in seine Ionen gespalten.

Das Ammoniakgas brennt zwar nicht an der Luft, dagegen leicht in Sauerstoff. Seine Flamme ist gelblich. Es bildet sich bei der Verbrennung Wasser; der Stickstoff aber wird nicht frei, sondern verbindet sich unter diesen Verhältnissen ebenfalls mit Sauerstoff, zu Verbindungen, welche wir alsbald besprechen werden. Unter dem katalytischen Ein-

flusse von Platin oxydiert sich das Ammoniak mit merklicher Geschwindigkeit. Dies lässt sich zeigen, wenn man in einen Kolben, welcher etwas Ammoniaklösung enthält, Sauerstoff einleitet, und in das Gemisch von Ammoniak und Sauerstoff, welches dem Kolben entströmt, eine glühende Platinspirale hängt (Fig. 41). Infolge der jetzt mit grosser Geschwindigkeit vor sich gehenden Oxydation des Ammoniaks entwickelt sich viel Wärme, und diese erhält die Spirale im Glühen. In einem Chlorstrom entzündet sich ein Ammoniakstrom von selbst und verbrennt zu Chlorwasserstoff, indem das Chlor sich mit dem Wasserstoff des Ammoniaks verbindet; dabei wird Stickstoff frei.

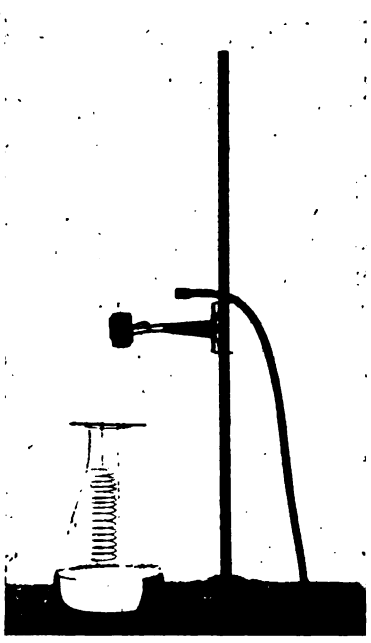


Fig. 41.

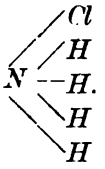
Mit einigen Metallen reagiert Ammoniakgas unter Wasserstoffentwicklung. So gibt es z. B., mit Natrium erhitzt, nach der Gleichung:

$$2\,NH_3 + 2\,Na = 2\,NaNH_2 + H_2$$

eine Natriumverbindung, welche den Namen Natriumamid trägt. Die einwertige Gruppe NH_2 nennt man die Amido- oder Amino-Gruppe.

Mit Säuren verbindet sich gasförmiges Ammoniak unter bedeutender Wärmeentwicklung, indem Ammoniumverbindungen entstehen. Deshalb lässt es sich auch nicht durch Schwefelsäure trocknen (vgl. S. 155). Bringt man in einem Glasballon Ammoniakgas mit Chlorwasserstoff zusammen, so sieht man weisse Nebel einer festen Verbindung, der die Formel NH_4Cl zukommt, und welche Ammoniumchlorid oder Chlorammonium genannt wird.

In dieser Verbindung können wir ebenso wie im Ammoniumhydroxyd den Stickstoff, der im Ammoniak als dreiwertiges Element fungiert, als fünfwertig betrachten. Die Formel des Ammoniumchlorids lässt sich demnach schreiben:



Im Gegensatz zum Ammoniumhydroxyd, das in wässeriger Lösung wenig

elektrolytisch gespalten ist, ist das Chlorammonium in Wasser stark elektrolytisch dissoziiert, und zwar zerfällt es in die Ionen $NH_4^{\cdot}$ und Cl', also ähnlich dem $NaCl$, welches die Ionen $Na^{\cdot}$ und Cl' liefert.

Die Ammoniumsalze bilden sich weiter, wenn man Ammoniaklösung mit Säuren versetzt, z. B. nach der Gleichung:

$$NH_4OH + HCl = H_2O + NH_4Cl.$$

Die Reaktion verläuft also wie die Neutralisation von $NaOH$ mit Säuren.

Erhitzt man ein Ammoniumsalz mit einer Base, wie z. B. $NaOH$ oder Kalk, $Ca(OH)_2$, so bilden sich die entsprechenden Salze der Metalle, und es wird NH_4OH in Freiheit gesetzt, das weiter in H_2O und NH_3 zerfällt, z. B.:

$$NH_4Cl + NaOH = NH_3 + NaCl + H_2O.$$

Fig. 42.

Man benutzt diese Tatsache häufig zur Darstellung des Ammoniakgases, sowie zum Nachweis gebundenen Ammoniaks, welches man dann mittels eines feuchten Stücks roten Lackmuspapiers, sowie durch den Geruch erkennen kann.

Bei der Besprechung der Quecksilberverbindungen werden wir ein äusserst empfindliches Reagens, das sogenannte Nesslersche Reagens, kennen lernen, mit dem Ammoniak eine braune Fällung, bzw. braune Färbung gibt.

Aber nicht nur um das Vorhandensein von Ammoniumverbindungen nachzuweisen benutzt man die oben erwähnte Tatsache, dass sie durch starke Basen, wie z. B. Natrium- oder Calciumhydroxyd, unter Ammoniakentwicklung zersetzt werden; auch zur quantitativen Bestimmung des Ammoniaks lässt sie sich verwenden. Zu diesem Zwecke bringt man eine genau gewogene Menge des zu untersuchenden Stoffs in einen kleinen kupfernen Kessel, wie er in Fig. 42 abgebildet ist, und

setzt ihr einen Überschuss von Natriumhydroxydlösung zu. Sodann verschliesst man den Kessel schnell mit einem Pfropfen, welcher einen gläsernen Aufsatz trägt, und verbindet diesen mit einem Zinnrohr, welches von einem Kühler umgeben ist. Das Metallrohr geht in ein Glasrohr über, welches an seinem unteren Ende trichterförmig erweitert ist. Man taucht den Trichter in ein Becherglas, welches eine abgemessene Menge einer Säure von bekanntem Gehalte enthält.

Wird die Flüssigkeit in dem Kessel zum Sieden erhitzt, so entweicht das entstehende Ammoniakgas mit dem Wasserdampf. Dieser Wasserdampf wird in dem gekühlten Metallrohr zu Wasser kondensiert, während das Ammoniakgas in die Säure übergeführt wird und sie teilweise neutralisiert. Bestimmt man durch Titrieren, z. B. mit einer Natriumhydroxydlösung von bekanntem Gehalt, wieviel Säure am Schlusse des Versuchs noch ungebunden vorhanden ist, so kennt man die von dem Ammoniak neutralisierte Menge Säure und damit auch die Menge Ammoniak, welche sich aus der abgewogenen Menge des zu untersuchenden Stoffes entwickelt hat.

Der Aufsatz auf dem Kessel bezweckt, etwa verspritzte Lösung zurückzuhalten; da sie Natriumhydroxyd enthält, würde sie, falls sie mit dem Ammoniak zusammen in die vorgelegte Säure geriete, einen Teil derselben binden und somit das Ergebnis des Versuches fälschen. Der trichterförmige Ansatz der Destillationsröhre beschleunigt die Aufnahme des Ammoniaks durch die titrierte Säure, denn er vergrössert die Berührungsfläche der Flüssigkeit mit dem Gase.

Das Ammoniak wird im Laboratorium vielfach verwendet. In der Technik benutzt man es in der Färberei und Wäscherei.

Im flüssigen Zustande dient es zur Erzeugung niedriger Temperaturen, z. B. bei der Eisfabrikation, oder zur Kühlung von Räumen, welche auf niedriger Temperatur erhalten werden sollen (Speisekammern). Man erreicht die gewünschte Abkühlung, indem man eine auf geeignete Weise gekühlte Salzlösung durch ein Röhrensystem leitet. Diese Salzlösung, die ja einen tieferen Gefrierpunkt besitzt als reines Wasser (S. 38), wird durch verdampfendes flüssiges Ammoniak vorgekühlt. Bei diesem Vorgange wird ja bekanntlich Wärme aufgenommen (S. 153).

Das Ammoniak ist giftig.

In der Medizin wird seine wässerige Lösung (Ammoniakflüssigkeit, Salmiakgeist) und seine alkoholische Lösung (Spiritus Dzondii) verabreicht.

Denken wir uns ein Wasserstoffatom des Ammoniaks durch die Aminogruppe ersetzt, so erhalten wir eine Verbindung, welche

Hydrazin, $NH_2.NH_2$,

genannt wird. Das Hydrazin, dessen Salze und Hydrat 1887 von Curtius entdeckt wurden, stellte Lobry de Bruyn 1895 zuerst wasserfrei dar. Es bildet eine farblose Flüssigkeit, welche unter 760 mm Druck bei 114° siedet und bei 1·4° erstarrt. Es verbindet sich energisch mit einer Molekel Wasser zu dem Hydrat $N_2H_4.H_2O$, das in wässeriger Lösung stark basisch reagiert. Mit Säuren bildet das Hydrazin zwei Reihen von Salzen, je nachdem nur eine oder beide NH_2-Gruppen sich mit Säuren verbinden, z. B.:

$$\begin{matrix} NH_3Cl \\ | \\ NH_2 \end{matrix} \quad \text{und:} \quad \begin{matrix} NH_3Cl \\ | \\ NH_3Cl. \end{matrix}$$

Das freie Hydrazin hat stark reduzierende Eigenschaften. Es ist sehr giftig.

Schliesslich wollen wir von den Stickstoffwasserstoffverbindungen noch die

Stickstoffwasserstoffsäure, N_3H,

besprechen, welche 1890 von Curtius entdeckt wurde. Ihr Natriumsalz bildet sich durch Erhitzen von Natriumamid, NH_2Na (S. 156), mit Stickstoffoxydul, einer bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Sauerstoffverbindung des Stickstoffs von der Zusammensetzung N_2O. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung: $N_2O + NH_2Na = N_3Na + H_2O$.

Aus dem gebildeten Natriumsalz lässt sich die freie Säure durch Destillation mit Schwefelsäure darstellen. In reinem Zustande bildet sie eine unter Atmosphärendruck bei 37° siedende Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, welche leicht explodiert. Auch ihre Salze sind sehr explosiv. Die Stickstoffwasserstoffsäure ist in wässeriger Lösung sehr wenig elektrolytisch gespalten; demnach ist sie eine schwache Säure. Man gibt ihr die Strukturformel:

$$\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix} \!\!> NH.$$

Durch Ersetzung eines Wasserstoffatoms des Ammoniaks durch die Hydroxylgruppe erhält man die Verbindung $NH_2.OH$, welche sich auch betrachten lässt als Wasser, in welchem ein Wasserstoffatom durch die Aminogruppe ersetzt ist. Man nennt sie

Hydroxylamin, NH_2OH.

Das Hydroxylamin wurde 1865 von Lossen entdeckt, aber erst 1891 von Lobry de Bruyn in reinem Zustande dargestellt.

Es bildet sich u. a. bei vorsichtiger Reduktion von Salpetersäure und anderer Stickstoffsauerstoffverbindungen.

In reinem Zustande ist es eine bei 33° schmelzende, kristallinische Verbindung, welche sich im Vakuum unzersetzt destillieren lässt. Bei unvorsichtigem Erhitzen explodiert das Hydroxylamin. Es bildet sich nämlich bei der Zersetzung aus einem relativ geringen Flüssigkeitsvolumen ein grosses Gasvolumen; in einem abgeschlossenen Gefäss wird dementsprechend ein hoher Druck entstehen, welcher es zertrümmert. Aber auch in einem offenen Gefässe kann Explosion stattfinden, wenn die gebildeten Gase nicht schnell genug entweichen können, so dass auch dann ein hoher Druck entsteht.

In Wasser ist das Hydroxylamin in jedem Verhältnis löslich unter Bildung von Hydroxylaminhydrat, $NH_2OH . H_2O$. Die wässerige Lösung reagiert basisch. Sie enthält die Ionen NH_4O' und OH'.

Mit Säuren verbindet sich das Hydroxylamin direkt. Mit Salzsäure z. B. entsteht das salzsaure Hydroxylamin:

$$OH . NH_2 . HCl \quad \text{oder:} \quad \begin{matrix} & & OH \\ & \diagup & \diagup \\ & & H \\ & \diagup & \diagup \\ N & - & H, \\ & \diagdown & \diagdown \\ & & H \\ & \diagdown & \diagdown \\ & & Cl \end{matrix}$$

das in wässeriger Lösung elektrolytisch in NH_4O- und Cl'-Ionen gespalten ist. Durch Basen wird aus den Hydroxylaminsalzen das Hydrat in Freiheit gesetzt, es liegen also ähnliche Verhältnisse vor wie beim Ammoniak.

Das Hydroxylamin ist leicht oxydierbar, hat demnach stark reduzierende Eigenschaften: aus Gold- oder Silbersalzlösungen fällt es das Metall als solches.

Bei der Oxydation bilden sich aus Hydroxylamin entweder Stickstoff und Wasser nach der Gleichung:

$$4 NH_2OH + O_2 = 6 H_2O + 2 N_2,$$

oder Wasser und Stickstoffoxydul:

$$2 NH_2OH + O_2 = 3 H_2O + N_2O.$$

In der organischen Chemie findet das Hydroxylamin vielfach Verwendung.

Zum Schlusse sei noch einiges über die Verbindungen des Stickstoffs mit den Halogenen angeführt. Im Ammoniak lassen sich nämlich

die Wasserstoffatome auch durch Halogenatome ersetzen. Durch Einwirkung von Chlor entsteht unter gewissen Verhältnissen der Chlorstickstoff, dem wahrscheinlich die Formel NCl_3 zukommt, ein dickflüssiger Stoff von unangenehmem Geruch, der beim Erhitzen und auch schon beim Erschüttern äusserst heftig explodiert; dabei entwickelt sich aus einem relativ kleinen Flüssigkeitsvolumen plötzlich ein grosses Volumen Chlor und Stickstoff.

Der Chlorstickstoff ist sehr giftig. Ebenfalls sehr explosiv ist der Jodstickstoff, eine braune, feste Verbindung, welche sich durch Einwirkung von Jod auf Ammoniak bildet.

Dreizehnte Vorlesung.

Mit Sauerstoff bildet der Stickstoff nicht weniger als fünf Verbindungen, und zwar:

N_2O, Stickstoffoxydul (Stickoxydul),
NO, Stickstoffoxyd (Stickoxyd),
N_2O_3, Stickstofftrioxyd, auch Salpetrigsäureanhydrid genannt, weil es mit Wasser die salpetrige Säure, HNO_2, bildet.
NO_2, bzw. N_2O_4, Stickstoffperoxyd, und
N_2O_5, Stickstoffpentoxyd oder Salpetersäureanhydrid, das mit Wasser die Salpetersäure, HNO_3, gibt.

Die wichtigste und meist benutzte der genannten Verbindungen des Stickstoffs ist die

Salpetersäure, HNO_3,

zu deren Besprechung wir uns in erster Linie wenden wollen.

Diese Säure war schon im achten Jahrhundert bekannt, aber erst 1786 stellte Lavoisier ihre Zusammensetzung fest. In der Natur kommt sie nur in Form ihrer Salze vor, welche Nitrate genannt werden. Da diese salpetersauren Salze ausnahmslos in Wasser leicht löslich sind, werden sie nur in sehr trockenen Gegenden in grösseren Mengen als solche gefunden. Sehr bekannte Fundorte sind Chile und Bolivien, von wo man den sogenannten Chilesalpeter, das Natriumnitrat, nach Europa ausführt. Weiter findet man Nitrate im Regenwasser, besonders nach Gewittern, — die Bildung unter diesen Verhältnissen wird weiter unten erklärt werden — und in manchen Brunnenwässern, sowie im Ackerboden, aus welchem sie von den Pflanzen aufgenommen werden.

Die in der Natur vorkommenden Nitrate bilden sich aus Ammoniak — das der Fäulnis organischer stickstoffhaltiger Stoffe sein Entstehen verdankt (S. 154) — unter dem Einfluss gewisser im Ackerboden lebender niedriger Organismen, der sog. nitrifizierenden Bakterien. Das Ammoniak wird von diesen unter Aufnahme des Luftsauerstoffs oxydiert, und das Endprodukt dieser Oxydation ist zunächst Salpetersäure, welche unter Mitwirkung vieler im Ackerboden vorkommender Salze dann weiter Nitrate bildet.

Das Vorkommen von Nitraten im Brunnenwasser ist demnach ein Anzeichen dafür, dass es einem Boden entstammt, in welchem sich faulende organische Stickstoffverbindungen befinden. Dadurch liegt die Möglichkeit vor, dass unter bestimmten Verhältnissen gesundheitsschädliche Bakterien auch in das Trinkwasser selbst geraten. Solchem Trinkwasser ist also nicht zu trauen.

Salpetersäure bildet sich aus Stickstoff, Sauerstoff und Wasser unter dem Einflusse elektrischer Funken, und in letzter Zeit stellt man in Gegenden, wo man die dazu erforderliche elektrische Energie billig aus dort zur Verfügung stehender Wasserkraft erhalten kann, die Säure, bzw. ihre Salze, auf diese Weise technisch dar.

Salpetersäure lässt sich ebenfalls aus Ammoniak erhalten, durch Oxydation unter Mitwirkung fein verteilten Platins als Katalysator, und auch dieses Verfahren verspricht technischen Erfolg. Diese beiden Darstellungsweisen sind um so wichtiger, als es sich herausgestellt hat, dass die vorhandenen natürlichen Salpeterlager wohl nicht länger als etwa 20 Jahre imstande sein werden, den Weltbedarf zu decken.

Zur Darstellung der Salpetersäure bedient man sich im Laboratorium, sowie in der Technik, der Einwirkung der Schwefelsäure auf Nitrate, von welchen man in der Technik ausschliesslich das Natriumnitrat verwendet. Man nimmt auf eine Molekel Nitrat eine Molekel Säure, weil man dann nicht so stark zu erhitzen braucht und dementsprechend eine reinere Säure erhält, als wenn man mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure arbeitete. Bei höherer Temperatur zerfällt die Säure nämlich in andere Verbindungen.

Der Vorgang verläuft nach der Gleichung:

$$NaNO_3 + H_2SO_4 = HNO_3 + NaHSO_4.$$

Die gebildete Salpetersäure destilliert über und wird in einer gekühlten Vorlage aufgefangen; auch hier tritt infolge der Flüchtigkeit der gebildeten Säure eine Verschiebung des Gleichgewichts (nach rechts) ein, und diese ermöglicht es, das Natriumnitrat quantitativ zu zersetzen (vgl. S. 89, 96 u. 123).

Die in dieser Weise dargestellte Salpetersäure wird, wenn sie dem Lichte ausgesetzt ist, bald infolge Bildung niedriger Stickstoffsauerstoffverbindungen verunreinigt und nimmt dadurch eine gelbliche Farbe an. Zur Erzeugung einer ganz farblosen, sehr konzentrierten Säure destilliert man verdünnte farblose Säure unter vermindertem Druck, d. h. also bei niedrigerer Temperatur als dem gewöhnlichen Siedepunkt der Säure. Die so erhaltene Säure trägt den Namen absolute Sal-

petersäure, obgleich sie noch nicht völlig 100%ig ist. Die 100%ige Säure ist erst vor kurzem dargestellt worden. Sie ist nur bei niedriger Temperatur beständig.

Der Siedepunkt reiner Salpetersäure lässt sich bei Atmosphärendruck nicht genau bestimmen, weil sie schon bei schwachem Erhitzen sich zu zersetzen anfängt. Eine Säure, deren Dichte bei 15° 1·52 beträgt, siedet bei 76°. Beim Abkühlen bildet die reine Säure Kristalle, deren Schmelzpunkt bei —42° liegt.

Die Salpetersäure ist eine sehr starke, einbasische Säure; in verdünnter wässeriger Lösung ist sie fast ganz in H'- und NO_3'-Ionen dissoziiert. Was ihre Stärke betrifft, so ist sie der Salzsäure an die Seite zu stellen.

Die Salpetersäure verliert leicht Sauerstoff, ist demnach ein kräftiges Oxydationsmittel. Die Elemente Jod, Schwefel, Selen, Phosphor, sowie auch fein verteilter Kohlenstoff (Russ) werden von ihr leicht oxydiert. Die Metalle, mit Ausnahme des Goldes, des Platins, sowie einiger mit diesen verwandten Metalle werden ebenfalls von Salpetersäure angegriffen, unter Bildung von Metalloxyden, welche mit einigen wenigen Ausnahmen mit der Säure Nitrate bilden. Aus der Salpetersäure bilden sich hierbei, je nach ihrer Konzentration, niedrige Oxyde des Stickstoffs, wie NO_2 und NO, und man verwendet, wie wir nachher sehen werden, diese Reaktion zur Darstellung dieser Oxyde. Ist die Salpetersäure jedoch sehr verdünnt, so vermag sie mit gewissen Metallen, wie z. B. Magnesium, Eisen und Zink, in ganz analoger Weise zu reagieren wie die Salzsäure oder Schwefelsäure, d. h. ihr Wasserstoff wird einfach durch Metall ersetzt. Der Wasserstoff wird aber nicht frei, sondern reduziert einen Teil der Salpetersäure zu Ammoniak, das sich sofort mit einem anderen Teil derselben zu Ammoniumnitrat verbindet. Der ganze Vorgang lässt sich durch die Gleichung ausdrücken:

$$4\,Zn + 10\,HNO_3 = 4\,Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3\,H_2O.$$

Ähnliches geschieht, wenn die Salpetersäure, bzw. ihre Salze, mit Zink oder Aluminium und Natriumhydroxydlösung zusammengebracht werden. Bei der Besprechung des Zinks und des Aluminiums werden wir sehen, dass diese Metalle das $NaOH$ unter Wasserstoffentwicklung zersetzen. Der frei werdende Wasserstoff reduziert das Nitrat zu Ammoniakgas, und dieses lässt sich in einer titrierten Säure auffangen und bestimmen (S. 158).

Auch viele Verbindungen werden von der Salpetersäure heftig oxydiert; so z. B. viele Wasserstoffverbindungen, wie Schwefelwasserstoff, Jod- und Bromwasserstoff, und auch Salzsäure. Es bildet sich aus

dem Wasserstoff dieser Verbindungen Wasser, indem das mit ersterem verbundene Element in Freiheit gesetzt, bzw. von der Salpetersäure oxydiert wird.

Ein Gemisch von Salzsäure und Salpetersäure, das beim Erhitzen infolge Oxydation des *HCl* u. a. Chlor entwickelt, führt den Namen Königswasser, weil es selbst das Gold, welches man früher den „König der Metalle" nannte, angreift und auflöst.

Manche organische Stoffe werden ebenfalls von der Salpetersäure heftig oxydiert, wie z. B. Zucker, Stärke, Holz, Alkohol usw.

Bemerkenswert ist der Einfluss konzentrierter Salpetersäure auf einige Metalle, wie z. B. Eisen. Während dieses Metall von der verdünnten Säure heftig angegriffen wird, hat die konzentrierte keine Wirkung darauf: das Eisen ist, wie man sagt, in der konzentrierten Säure passiv. Bringt man das passiv gewordene Eisen in verdünnte Salpetersäure, so wird es von dieser ebenfalls nicht mehr angegriffen. Wir kommen später, beim Eisen, auf dieses eigentümliche Verhalten zurück, dessen Erklärung noch aussteht.

Aber nicht nur oxydierend wirkt die Salpetersäure. Oft wirkt sie „nitrierend", d. h. ihre *OH*-Gruppe, die hervortritt, wenn man die Formel in der Form $OHNO_2$ schreibt, bildet mit einem *H*-Atom der Verbindung, auf welche sie einwirkt, Wasser. Dieses Wasserstoffatom wird dabei von der NO_2-Gruppe, der man den Namen Nitrogruppe beilegt, ersetzt.

So gibt z. B. die flüssige Kohlenwasserstoffverbindung C_6H_6, das Benzol, das sich neben anderen Verbindungen bei der Leuchtgasfabrikation bildet, nach der Gleichung:

$$C_6H_6 + HO.NO_2 = C_6H_5NO_2 + H_2O,$$

das $C_6H_5NO_2$, eine Nitroverbindung, welche Nitrobenzol genannt wird.

Zum Nachweis der Salpetersäure kann man sich nicht der Bildung (praktisch) unlöslicher Nitrate bedienen, weil, wie schon gesagt, alle salpetersauren Salze in Wasser löslich sind.

Vor kurzem wurde jedoch eine komplizierte stickstoffhaltige organische Verbindung aufgefunden, die mit Salpetersäure einen in Wasser (praktisch) unlöslichen, weissen, kristallinischen Niederschlag bildet. Man hat ihr den Namen Nitron beigelegt.

Weiter kann man die Gegenwart von Salpetersäure mittels mehrerer sog. Farbenreaktionen erkennen, welche auf der oxydierenden Wirkung der Säure beruhen. So verschwindet z. B. die schöne, blaue Farbe einer Indigolösung, wenn sie mit Salpetersäure in Berührung gebracht wird.

Eine schwefelsaure Lösung von Diphenylamin, einer organischen Stickstoffverbindung, färbt sich mit Salpetersäure blau. Diese Reaktion ist jedoch mit einiger Vorsicht anzuwenden, weil auch andere Stoffe, welche oxydierende Eigenschaften besitzen, ebenso wirken.

Auf eine sehr empfindliche Reaktion, welche auf der Anwendung gewisser Eisensalze beruht, werden wir bei der Besprechung dieses Metalls näher zurückkommen.

Die Salpetersäure ist besonders in konzentriertem Zustande ein heftiges Gift. Auf der Haut erzeugt sie gelbe Flecke.

In der Technik werden grosse Mengen Salpetersäure verwendet, so z. B. bei der Darstellung von Schwefelsäure (S. 138) und bei der Reinigung des Goldes, wobei die das Gold verunreinigenden Metalle in Nitrate verwandelt und infolgedessen entfernt werden können. Von dieser letzten Verwendungsart her besitzt die Salpetersäure auch den Namen Scheidewasser.

Bei der Darstellung von Explosivstoffen und Farbstoffen werden ebenfalls grosse Mengen dieser Säure verarbeitet.

In Form von Nitraten wird sie ebenfalls viel benutzt: so zur Darstellung des Schiesspulvers, von Explosivstoffen usw. In der Landwirtschaft dienen Nitrate zu Düngezwecken.

Wie wir oben schon erörtert haben, bildet die Salpetersäure die Muttersubstanz vieler anderer Stickstoffsauerstoffverbindungen. In ganz naher Beziehung zu ihr steht das

Stickstoffpentoxyd oder **Salpetersäureanhydrid**, N_2O_5.

Es wurde 1849 von Sainte Claire Deville zuerst dargestellt. Die einfachste Darstellungsmethode ist die Behandlung konzentrierter Salpetersäure mit einem stark wasserentziehenden Mittel, wozu man das Phosphorpentoxyd wählt, P_2O_5, das Verbrennungsprodukt des Phosphors. Dieses Oxyd verbindet sich äusserst begierig mit Wasser und entzieht zwei Molekeln Salpetersäure die Elemente des Wassers nach der Gleichung:

$$2\,HNO_3 - H_2O = N_2O_5.$$

Das Stickstoffpentoxyd bildet farblose Kristalle, welche bei 29 bis 30° schmelzen und sich schnell in Sauerstoff und die Verbindung N_2O_4, Stickstoffperoxyd, zersetzen. Mit Wasser vereinigt es sich unter Rückbildung von Salpetersäure.

Von den anderen Stickstoffsauerstoffverbindungen wenden wir uns zuerst zum

Stickstoffperoxyd, N_2O_4 bzw. NO_2.

Dieses Gas, das sich nur selten in der Natur in freiem Zustande findet, wurde schon 1671 von Boyle beschrieben. Unter bestimmten Verhältnissen bildet es sich aus seinen Elementen. Lässt man z. B. durch ein trockenes Gemisch von Sauerstoff und Stickstoff, z. B. durch trockene Luft, elektrische Funken schlagen, so nimmt sie infolge der Bildung von Stickstoffperoxyd eine braungelbe Farbe an. Dass dieses Gas sich demnach auch bei Gewittern bilden muss, liegt auf der Hand.

Beim Destillieren konzentrierter Salpetersäure entsteht ebenfalls Stickstoffperoxyd, das sich in der überdestillierenden Säure löst und derselben eine gelbe bis braunrote Farbe erteilt (S. 163). Eine solche rotgefärbte Säure, welche N_2O_4 gelöst enthält, nennt man rote rauchende Salpetersäure.

Obwohl Stickstoffperoxyd auch unter Sauerstoffaufnahme aus dem sogleich zu behandelnden Stickstoffoxyd entsteht, stellt man sich die Verbindung doch bequemer dar durch Erhitzen von Bleinitrat, das sich nach folgender Gleichung umsetzt:

$$2Pb(NO_3)_2 = 2N_2O_4 + 2PbO + O_2.$$

Der Apparat füllt sich mit einem gelbbraunen Gase, das sich in einer auf 0° gekühlten Vorlage leicht verflüssigen lässt.

Das Stickstoffperoxyd ist unterhalb — 11° ein fast farbloser, kristallinischer Stoff; bei dieser Temperatur geht es in eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit über. Beim Steigen der Temperatur wird die Farbe der Flüssigkeit, aus welcher braune Dämpfe entweichen, dunkler, und bei 26° fängt sie an zu sieden. Erhitzt man den Dampf, so färbt er sich beim Steigen der Temperatur immer dunkler braun bis fast schwarz. Wird die Temperatur wieder erniedrigt, so verläuft der Vorgang in umgekehrter Richtung.

Durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung, welche Essigsäure zeigt, wenn flüssiges Stickstoffperoxyd darin gelöst wird, hat man das Molekulargewicht der flüssigen Verbindung gleich 92 gefunden, und dies führt zur Formel $(NO_2)_2$ oder N_2O_4.

Bestimmt man die Dichte des gasförmigen Stickstoffperoxyds, so findet man bei niedrigen Temperaturen der Formel N_2O_4 entsprechende Zahlen, während bei hoher Temperatur Werte erhalten werden, die zur Formel NO_2 führen. Bei mittleren Temperaturen ist das Gas ein Gemisch von NO_2- und N_2O_4-Molekeln. Auch der Druck hat auf die Zusammensetzung des Gasgemisches einen grossen Einfluss, indem mit abnehmendem Druck die Zahl der NO_2-Molekeln sich vergrössert.

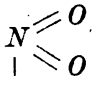
Man hat hier also ein schönes Beispiel einer Dissoziation, welche man übrigens auch an der Farbenänderung des Gases verfolgen kann.

Der Vorgang lässt sich nach dem Mitgeteilten durch das Schema:

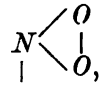
$$N_2O_4 \rightleftarrows 2\,NO_2$$

darstellen. Geht man von einer bestimmten Gewichtsmenge festen Stickstoffperoxyds aus und erhöht die Temperatur, so besteht bei bestimmtem Druck und bei bestimmter Temperatur zwischen den Gewichtsmengen der beiden Formen, welche sich in demselben Volumen befinden, ein konstantes Verhältnis.

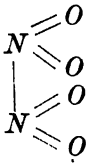
Schreibt man die Strukturformel des NO_2 als:



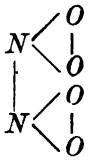
oder als:



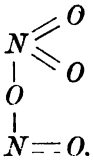
wobei je eine Valenz des Stickstoffs als „ungebunden“ oder „frei“ anzusehen ist, so könnten bei der Bildung von N_2O_4 je zwei Molekeln obiger Verbindung sich gegenseitig zu:



bzw. zu:



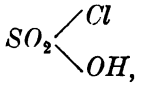
sättigen. Das chemische Verhalten der Verbindung entspricht aber mehr der Formel:



Das Stickstoffperoxyd wird von Wasser absorbiert; es findet aber nicht einfach Lösung statt, sondern das Wasser bildet damit bei niedriger Temperatur zwei Säuren: die Salpetersäure und eine neue, weniger Sauerstoff enthaltende, unbeständige Säure, die salpetrige Säure, HNO_2. Es geschieht dies nach der Gleichung:

$$N_2O_4 + H_2O = HNO_3 + HNO_2.$$

Man kann das Stickstoffperoxyd demnach als ein Säureanhydrid betrachten, weil es aber zwei verschiedene Säuren liefert, ist es ebenso wie z. B. die Chlorsulfonsäure:



welche mit Wasser HCl und H_2SO_4 liefert, ein gemischtes Anhydrid.

Das Stickstoffperoxyd hat oxydierende Eigenschaften. Es ist sehr giftig und hat beim zufälligen Einatmen schon oft zu Vergiftungen Anlass gegeben. Als Gegengift verwendet man eine kleine Dosis Chloroform.

Die Verbindung

Stickstofftrioxyd, N_2O_3,

oder Salpetrigsäureanhydrid, wurde schon 1648 von Glauber isoliert, als er Salpetersäure mit Arsentrioxyd, dem Oxyd des Arsens, erhitzte. Statt dieser Verbindung, welche auf die Salpetersäure reduzierend einwirkt, kann man sich auch anderer Stoffe bedienen, wie z. B. der Stärke, welche ebenfalls der Salpetersäure Sauerstoff entzieht. Die Reaktion verläuft in beiden Fällen nach der Gleichung:

$$2HNO_3 - O_2 = N_2O_3 + H_2O.$$

Das Stickstofftrioxyd bildet sich auch, wenn man ein Gemisch von Stickstoffperoxyd, NO_2, und Stickoxyd, NO, ein Gas, das wir sogleich besprechen werden, abkühlt:

$$NO_2 + NO = N_2O_3.$$

Durch direkte Vereinigung seiner Elemente lässt es sich unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht erhalten, weil es eine endotherme Verbindung ist, d. h. bei seiner Entstehung aus den Elementen Energie aufgenommen wird.

Stickstofftrioxyd ist eine blaue Flüssigkeit, die unter Atmosphärendruck bei 3·5° siedet. In Dampfform ist die Verbindung nicht beständig, sondern sie zerfällt wieder in die Verbindungen:

$$NO \quad \text{und} \quad NO_2.$$

Nach dem oben Gesagten können wir also schreiben:

$$NO_2 + NO \rightleftarrows N_2O_3.$$

Bringt man das Stickstofftrioxyd in Wasser, so verbindet es sich mit demselben unter Bildung einer blauen Lösung, welche

Salpetrige Säure, HNO_2,

enthält. Das Stickstofftrioxyd ist also das Anhydrid dieser Säure. In reinem Zustande ist dieselbe nicht bekannt, denn bereits mässig konzentrierte Lösungen zerfallen nach der Gleichung:

$$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O$$

in Salpetersäure, Stickoxyd und Wasser.

In verdünnter wässeriger Lösung ist sie ziemlich haltbar. Auch die Salze der salpetrigen Säure, die Nitrite, sind beständig. Man findet

dieselben, besonders das Ammoniumnitrit, in kleinen Mengen in der Atmosphäre, sowie im Regenwasser und im Ackerboden. Weiter bilden sich Nitrite auch bei der Verbrennung von Kerzen, wie sich in mit Kerzen erleuchteten Räumen hat nachweisen lassen. Auch im Speichel hat man Nitrite aufgefunden.

Man erhält gewisse Nitrite durch blosses Erhitzen von Nitraten. So gibt z. B. Kalium- oder Natriumnitrat unter Sauerstoffverlust Kalium-, bzw. Natriumnitrit. Leichter noch erfolgt die Bildung der Nitrite, wenn man die Nitrate mit Metallen zusammen erhitzt, z. B. mit Blei, das unter diesen Verhältnissen dem Nitrat den Sauerstoff entzieht, nach der Gleichung:

$$KNO_3 + Pb = KNO_2 + PbO.$$

Nitrite bilden sich weiter aus Ammoniak, infolge Oxydation durch die Wirkung gewisser Bakterien, in analoger Weise wie die Nitrate.

Die Gegenwart von Nitriten, ebenso wie die von Ammoniak und Salpetersäure im Trinkwasser, veranlasst uns also, solchem Wasser zu misstrauen, bzw. es zu verwerfen; sie deutet darauf hin, dass es einem Boden enstammt, welcher faulende Stoffe enthält (S. 154 und 162).

Die wässerige Lösung der salpetrigen Säure hat oxydablen Stoffen, wie z. B. Jodwasserstoffsäure gegenüber, oxydierende Eigenschaften, wobei sie selbst in niedrigere Stickstoffsauerstoffverbindungen übergeht.

Bei der Einwirkung auf Jodwasserstoff wird Jod frei, wie folgende Gleichung angibt:

$$2HJ + 2HNO_2 = J_2 + 2H_2O + 2NO.$$

Man benutzt diese Reaktion, um geringe Spuren salpetriger Säure, bzw. von Nitriten, nachzuweisen. Vermutet man die Gegenwart von Nitriten, so setzt man der zu untersuchenden Lösung Jodkalium, sowie etwas verdünnte Schwefelsäure zu. Mit Hilfe einiger Tropfen Stärkelösung lassen sich selbst Spuren Jods noch deutlich durch die entstehende blaue Farbe erkennen (S. 114).

Handelt es sich darum, das Vorhandensein äusserst geringer Mengen von Nitriten nachzuweisen, z. B. im Trinkwasser, so bringt man in ein graduiertes Glas eine sehr verdünnte Lösung eines Nitrits und lässt es in der beschriebenen Weise unter Zusatz von Schwefelsäure auf eine jodkaliumhaltige Stärkelösung einwirken. Die Lösung nimmt eine blaue Farbe an. Man bringt in ein zweites, genau ebenso dimensioniertes Glasgefäss die mit Schwefelsäure und Stärkelösung versetzte zu untersuchende Lösung und stellt durch Vergleiche fest, ob gleich grosse Volumina der beiden Lösungen gleiche Farbe zeigen. Ist die zweite Lösung schwächer gefärbt als die Vergleichslösung, so verdünnt man diese

entsprechend mit Wasser, andernfalls bereitet man sich eine stärker gefärbte Vergleichslösung. Zeigen gleiche Volumina der beiden Lösungen gleiche Färbung, so enthalten sie auch dieselben Mengen Nitrit. Man nennt dieses Verfahren kolorimetrische Analyse und verwendet es in denjenigen Fällen, wo es sich um die Bestimmung so geringer Stoffmengen handelt, dass andere Methoden nicht zum Ziel führen.

Die salpetrige Säure geht sehr leicht unter Sauerstoffaufnahme in Salpetersäure über und hat deshalb auch reduzierende Eigenschaften. Wie wir bei der Besprechung des Mangans sehen werden, beruht auf dem Verhalten der salpetrigen Säure gegenüber gewissen Manganverbindungen eine Methode zur quantitativen Bestimmung dieser Säure.

Denkt man sich in der salpetrigen Säure, die man auch als $NO.OH$ schreiben kann, die Gruppe OH durch Chlor ersetzt, so erhält man die Verbindung $NOCl$, welche als das Chlorid der salpetrigen Säure zu betrachten ist und den Namen

Nitrosylchlorid, $NOCl$,

trägt. Das Nitrosylchlorid wurde 1848 von Gay-Lussac entdeckt. Es lässt sich durch Vereinigung von Stickoxyd, NO, und Chlor darstellen, nach der Gleichung:

$$NO + Cl = NOCl.$$

Es ist ein rotgelbes Gas, das sich beim Abkühlen zu einer Flüssigkeit verdichtet, die bei $-61°$ erstarrt.

Beim Erhitzen von Königswasser (S. 165), dem Gemisch aus 3 Raumteilen Salzsäure und 1 Raumteil Salpetersäure, wird neben Chlor Nitrosylchlorid gebildet, nach der Gleichung:

$$HNO_3 + 3HCl = NOCl + Cl_2 + 2H_2O.$$

Die Salpetersäure wirkt dabei oxydierend auf die Salzsäure ein, unter Bildung von Chlor, das sich mit dem entstandenen Stickoxyd zu Nitrosylchlorid umsetzt.

Das Nitrosylchlorid lässt sich auch als Salzsäure betrachten, in welcher das Wasserstoffatom durch die Gruppe NO, welche den Namen Nitrosogruppe trägt, ersetzt worden ist.

Eine analoge Verbindung, von der Schwefelsäure abgeleitet, ist vielleicht die Nitrosylschwefelsäure:

$$SO_2\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown O.NO\end{matrix},$$

welche aber auch als:

$$SO_2\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown NO_2\end{matrix}$$

aufgefasst werden kann. Sie entsteht als kristallinischer, bei 73° unter Zersetzung schmelzender Stoff, wenn man Schwefeldioxyd in konzentrierte Salpetersäure einleitet, nach der Gleichung:

$$SO_2 + HNO_3 = HOSO_2NO_2.$$

Sie bildet sich unter bestimmten Verhältnissen bei der Schwefelsäurefabrikation in den Bleikammern (S. 138), und deshalb hat man ihr auch den Namen Bleikammerkristalle beigelegt.

Von Wasser wird sie unter Bildung von Schwefelsäure und salpetriger Säure zersetzt, welche dann weiter zerfällt (S. 169).

Der Vorgang erfolgt nach der Gleichung:

$$HOSO_2NO_2 + H_2O = HNO_2 + H_2SO_4.$$

Eine vierte Stickstoffsauerstoffverbindung ist das

Stickoxyd, *NO*.

Diese von van Helmont etwa 1600 dargestellte Verbindung, welche bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig ist, findet sich nicht in der Natur. Sie lässt sich ebensowenig wie das Stickstofftrioxyd unter gewöhnlichen Verhältnissen direkt aus ihren Elementen erhalten, weil sie eine endotherme Verbindung ist.

Man stellt das Stickoxyd dar durch Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Kupfer. Man verwendet eine Säure, deren Dichte 1·2 beträgt, und giesst sie bei gewöhnlicher Temperatur auf Kupferspäne, welche sich in einem Gasentwicklungskolben befinden.

Die Reaktion vollzieht sich nach der Gleichung:

$$3\,Cu + 8\,HNO_3 = 2\,NO + 3\,Cu(NO_3)_2 + 4\,H_2O.$$

Solange der Kolben noch Luft enthält, füllt er sich mit einem gelben Gase, weil, wie wir schon (S. 167) gesehen haben, das *NO* sich mit Sauerstoff zu rotbraunem Stickstoffperoxyd verbindet. Nachdem aber der Luftsauerstoff aus dem Apparat verschwunden ist, lässt sich daraus ein farbloses Gas, das reine Stickoxyd, über Wasser auffangen.

Statt mit Kupfer kann man die Salpetersäure auch mittels der Lösungen gewisser Eisensalze reduzieren, wie wir dies bei der Besprechung des Eisens noch näher erörtern werden.

Stickstoffoxyd oder Stickoxyd ist, wie gesagt, ein farbloses Gas; sein Geruch und Geschmack sind aus einleuchtenden Gründen nicht bekannt.

Durch Abkühlen auf -143^0 wird es als eine Flüssigkeit erhalten, die bei -150^0 erstarrt.

In Wasser löst es sich und folgt dem Henryschen Gesetz. 100 Raumteile Wasser lösen bei 20^0 5 Raumteile dieses Gases.

Bei gewöhnlicher Temperatur verbindet sich das Stickoxyd leicht mit Sauerstoff, unter Bildung von Stickstoffperoxyd, und lässt sich durch dieses Verhalten leicht erkennen.

Einige Stoffe, wie Phosphor, Magnesium, Holzspäne usw. brennen in Stickoxyd weiter, wenn man sie vorher an der Luft angezündet hat. Dagegen erlischt brennender Schwefel darin. Dieses Verhalten ist so zu erklären, dass der Zerfall des Stickstoffoxyds in seine Elemente genügend schnell vor sich geht, um den zur Fortsetzung einer Verbrennung nötigen Sauerstoff zu liefern, wenn man Stoffe hineinbringt, durch deren Verbrennung die Temperatur des Gases genügend erhöht wird. Dies ist bei der Verbrennung des Phosphors auch wirklich der Fall, verbrennender Schwefel dagegen erzeugt keine genügend hohe Temperatur.

Ein Gemisch von Stickoxyd und Schwefelkohlenstoff verbrennt, wenn man es anzündet, mit blendendem Licht; man kann damit Chlorknallgas zur Explosion bringen (S. 95).

Das Stickoxyd löst sich, wie wir später noch erfahren werden, mit brauner Farbe in Lösungen gewisser Eisensalze. Beim Erhitzen wird das Gas wieder ausgetrieben. Man kann diese Eigenschaft dazu benutzen, das Gas rein darzustellen, weil die dem unreinen Gase beigemischten gasförmigen Verbindungen entweder von der Lösung dieser Eisenverbindungen umgesetzt oder überhaupt nicht absorbiert werden.

Schliesslich bleibt uns die Besprechung des

Stickstoffoxyduls, N_2O,

übrig. Diese bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Verbindung, welche 1772 von Priestley entdeckt wurde, findet sich ebensowenig wie das Stickoxyd in der Natur und lässt sich als endotherme Verbindung auch nicht durch direkte Vereinigung von Sauerstoff und Stickstoff darstellen.

Man erhält es durch Erhitzen von Ammoniumnitrat, $NH_4.NO_3$, der Ammoniumverbindung der Salpetersäure. Nach der Gleichung:

$$NH_4.NO_3 = N_2O + 2\,H_2O$$

entsteht bei dieser Reaktion neben dem Stickstoffoxydul nur Wasser. Weil es sich in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht löst, fängt man das Gas entweder über warmem Wasser oder über Quecksilber auf.

Das Stickstoffoxydul ist ein farbloses Gas von süsslichem Geschmack, das sich bei Atmosphärendruck bei — 90° verflüssigt und bei — 102° erstarrt. Das verflüssigte Gas kommt in Stahlbomben (Fig. 24) in den Handel.

In Wasser ist es, wie gesagt, ziemlich leicht löslich und folgt dem Henryschen Gesetz. Ein Raumteil Wasser löst bei 5° einen Raumteil dieses Gases.

Vorher angezündete Kohle oder Schwefel brennt in Stickoxydul weiter. Vergleichen wir dieses Verhalten mit demjenigen des Stickstoffoxyds gegenüber brennendem Schwefel, so zeigt sich, dass Stickoxydul seinen Sauerstoff noch leichter abgibt als Stickoxyd. Die Erklärung dieser Erscheinungen haben wir bereits früher gebracht. (S. 173).

Das Stickstoffoxydul hat eine eigentümliche Einwirkung auf den Organismus. Beim Einatmen wirkt es berauschend und ruft unwillkürliche Muskelbewegungen sowie heftiges Lachen hervor. Es trägt deshalb auch den Namen „Lachgas“. Man benutzt es, vermischt mit Sauerstoff, in demselben Verhältnis, wie derselbe in der Luft vorhanden ist, zu schwachen Narkosen, speziell bei Zahnoperationen, und entnimmt es dann den oben erwähnten Bomben.

Vierzehnte Vorlesung.

Wir lernten in unseren vorangehenden Vorlesungen den Stickstoff als ein Element kennen, das vorwiegend drei- oder fünfwertig ist. Dasselbe ist der Fall mit dem

Phosphor ($P = 31{\cdot}0$).

In der Natur finden wir ihn niemals als solchen vorkommend, und wir werden sehen, dass seine hohe Oxydationsfähigkeit diese Tatsache genügend erklärt. Dagegen gibt es zahllose Mineralien, in welchen Verbindungen des Phosphors vorkommen; auch im Pflanzen- und Tierreich spielt er eine wichtige Rolle. So sei darauf hingewiesen, dass die Ackererde Phosphorverbindungen enthält, welche von dort aus ihren Weg in die Pflanze und weiter in den tierischen Organismus nehmen. Phosphorverbindungen bilden einen wichtigen Bestandteil der Tierknochen, der Gehirnsubstanz, der Leber, der Nerven, des Blutes und des Harns.

Der Phosphor wurde zuerst von dem Hamburger Alchemisten und Kaufmann Brand 1674 aus Menschenharn dargestellt, als er daraus eine Flüssigkeit gewinnen wollte, die Silber in Gold verwandeln könnte.

Heutzutage gewinnt man den Phosphor durch Erhitzen von Knochen mit Kohle, nach vorheriger Behandlung mit Schwefelsäure. Unter diesen Verhältnissen wird die darin vorhandene Phosphorsäure reduziert, indem sich ihr Sauerstoff mit der Kohle verbindet, während der Phosphor frei wird und überdestilliert. Man bringt ihn in Stangenform in den Handel.

Der Phosphor ist in mehreren allotropen Formen bekannt, und es sollen hier die beiden wichtigsten besprochen werden.

In ihrem Aussehen und ihren weiteren Eigenschaften sind sie so sehr voneinander verschieden, dass wir erst jede für sich betrachten wollen, um dann ihre gegenseitigen Beziehungen zueinander näher zu erörtern. Wird der bei dem soeben beschriebenen Verfahren überdestillierende Phosphordampf schnell abgekühlt, so erhält man eine feste, wachsähnliche, farblose und durchsichtige Masse, welche den Namen weisser Phosphor führt. Sie schmilzt bei 44° und siedet bei Atmo-

sphärendruck bei 287°. Ihre Dichte ist 1·8 bei 0°. Der Dampf riecht knoblauchartig. In Wasser ist dieser weisse Phosphor (praktisch) unlöslich; dagegen löst er sich leicht in Benzol oder in Schwefelkohlenstoff. Wird das Lösungsmittel unter Luftausschluss langsam verdampft, so bleibt der Phosphor in schönen Kristallen zurück.

An der Luft leuchtet der weisse Phosphor; dabei bildet sich ein weisser Dampf, indem sich der Phosphor mit dem Luftsauerstoff verbindet und in verschiedene Oxydationsprodukte übergeht; die bei dieser Oxydation entwickelte Wärmemenge ist so gross, dass infolge der hierdurch gesteigerten Oxydationsgeschwindigkeit, welche ihrerseits wieder eine starke Temperaturerhöhung hervorruft, bald (bei etwa 45°) Verbrennung des Phosphors unter Flammenerscheinung eintritt. Um Selbstentzündung zu vermeiden, wird der weisse Phosphor daher stets unter Wasser aufbewahrt.

Wird weisser Phosphor dem Lichte ausgesetzt, so bedeckt er sich nach längerer Zeit mit einer roten Schicht, dem sog. roten Phosphor, welcher 1845 von Schrötter als eine allotrope Form des weissen Phosphors erkannt wurde. Er entsteht gleichfalls, wenn man den gewöhnlichen weissen Phosphor unter Luftabschluss auf etwa 260° erhitzt.

Während sich der weisse Phosphor an der Luft unter Leuchten stark oxydiert, sich in Schwefelkohlenstoff leicht löst und äusserst giftig ist, kann man den roten Phosphor, welcher nicht leuchtet, ziemlich stark erwärmen, ohne dass er sich entzündet; in Schwefelkohlenstoff ist er (praktisch) unlöslich und seine Giftwirkung ist schwach. Seine Dichte ist grösser als die der weissen Form, und zwar 2·2 bei 0°.

Folgende kleine Tabelle lässt die Unterschiede zwischen beiden Modifikationen deutlich hervortreten.

	Weisser Phosphor:	Roter Phosphor:
Farbe:	weiss	rot
Kristallform:	regulär	hexagonal
Spez.-Gew. bei 0°:	1·8	2·2
Schmelzpunkt:	44°	schmilzt bei sehr hoher Temperatur
	leuchtet	leuchtet nicht
	oxydiert sich leicht	oxydiert sich weniger leicht
	löslich in Schwefelkohlenstoff	(praktisch) unlöslich in Schwefelkohlenstoff
	ist sehr giftig	ist wenig giftig.

Auf die Einzelheiten der Untersuchungen, welche zur Feststellung des gegenseitigen Verhältnisses dieser beiden allotropen Formen des Phosphors unternommen worden sind, kann hier nicht näher eingegangen werden. Ihr Ergebnis ist, dass der weisse Phosphor eine weniger

beständige (metastabile) Form des roten Phosphors ist, d. h. dass der weisse Phosphor bei allen Temperaturen bestrebt ist, in die rote Form überzugehen. Je höher die Temperatur ist, mit desto grösserer Geschwindigkeit geht diese Umwandlung vor sich; wir wissen ja, dass ganz allgemein chemische Reaktionen durch Temperaturerhöhung in ganz enormer Weise beschleunigt werden (S. 12).

Aber auch katalytische Wirkungen können diese Geschwindigkeit erhöhen: so wird die Umwandlungsgeschwindigkeit durch Zusatz einer Spur Jod in so hohem Masse gesteigert, dass sie bereits bei gewöhnlicher Temperatur deutlich merkbar wird.

Polymorphe Stoffe (S. 119), wie den Phosphor, nennt man monotrop, im Gegensatz zu den enantiotropen, von denen uns der Schwefel ein Beispiel lieferte (S. 118). Während sich beim Schwefel für jede der beiden Formen ein Temperaturgebiet nachweisen lässt, innerhalb dessen nur sie stabil ist, ist beim Phosphor die weisse Form bei allen Temperaturen metastabil, die rote bei allen Temperaturen stabil.

Bringt man Phosphor in eine mit Luft gefüllte Flasche und verschliesst sie darauf, so hält das Leuchten an, bis die letzte Spur Sauerstoff verbraucht ist. Da das Leuchten auch noch in Gegenwart äusserst geringer Mengen Sauerstoff stattfindet, lässt sich diese Erscheinung zum Nachweis geringer Spuren dieses Gases verwerten.

Bemerkenswert ist ferner die Tatsache, dass das Leuchten nur unterhalb eines bestimmten Sauerstoffdruckes stattfindet. Dieser „Grenzdruck" für das Leuchten ist von der Temperatur abhängig, und zwar in dem Sinne, dass er mit derselben steigt. Bei gewöhnlicher Temperatur liegt er bei etwa $^3/_4$ Atmosphären, d. h. also, bei gewöhnlicher Temperatur hört das Leuchten, bzw. die Oxydation des Phosphors auf, sobald der Partialdruck des Sauerstoffs in dem Raume, in welchem sich der Phosphor befindet, $^3/_4$ Atm. übersteigt. Demnach leuchtet der Phosphor in reinem Sauerstoff unter gewöhnlichem Druck überhaupt nicht. Benutzt man den Phosphor, um einem Gasgemisch den Sauerstoff zu entziehen, so ist diese Erscheinung in Betracht zu ziehen: nur wenn der Teildruck des Sauerstoffs in dem Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur unterhalb $^3/_4$ Atm. liegt, kann der Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur zur praktisch genügend schnellen Fortnahme dieses Gases verwendet werden. Sollte ein Gasgemisch vorliegen, in welchem der Sauerstoffdruck höher ist als $^3/_4$ Atm., so kann man durch Verdünnung mit einem geeigneten Gase, z. B. Stickstoff, den Sauerstoffdruck vor Zusatz des Phosphors unter den Grenzdruck herabsetzen.

Handelt es sich darum, den Sauerstoffgehalt eines Gasgemisches

mit Hilfe von Phosphor zu ermitteln, so kann man sich der sog. Hempelschen Bürette und Pipette bedienen, welche in Fig. 43 abgebildet sind. Das in dem rechten längeren Glasrohr, der Gasbürette, befindliche Gemisch wird durch Heben des linksstehenden Rohres und Öffnen des Quetschhahnes (rechts oben) in ein Gefäss (die Gaspipette) gedrückt, welches teilweise mit dünnen Phosphorstangen und ausserdem im freibleibenden Teile mit Wasser gefüllt ist. Wird das Gas in diesen Ballon gedrückt, so sammelt sich das Wasser in dem rechts gelegenen Glasballon, und das Gas kommt mit den Phosphorstangen in Berührung. Nachdem es etwa 3 Minuten in der Pipette verblieben ist, wird das Gasgemisch durch Senken der linksstehenden längeren Röhre wieder in die Gasbürette gesaugt. Man findet alsdann, dass eine Volumenabnahme stattgefunden hat infolge Vereinigung des Sauerstoffs mit dem Phosphor. Sorgt man dafür, dass zu Anfang und zu Ende des Versuchs Druck und Temperatur des Gases dieselben sind, so lässt sich, wenn man ursprünglich mit 100 ccm Gasgemisch angefangen hat, der Prozentgehalt an Sauerstoff auf der Gasbürette sofort ablesen.

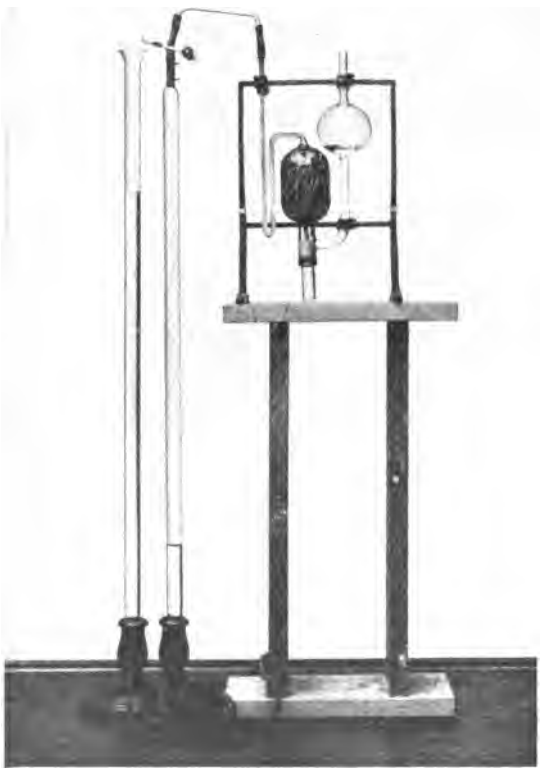


Fig. 43.

Nicht nur ein zu grosser Sauerstoffdruck hemmt das Leuchten (die Oxydation) des Phosphors, sondern auch Spuren des Dampfes gewisser Stoffe, wie Alkohol, Terpentinöl usw. verlangsamen katalytisch die Oxydationsgeschwindigkeit des Phosphors dermassen, dass das Leuchten ausbleibt, und man den Eindruck erhält, dass Sauerstoff, bzw. Phos-

phor, nicht zugegen ist. Hierauf ist besonders zu achten, wenn es sich um den Nachweis des Phosphors handelt, wie es zu forensischen Zwecken häufig vorkommt. Man benutzt gewöhnlich ein 1855 von Mitscherlich vorgeschlagenes Verfahren. Die auf Phosphor zu untersuchende Substanz wird in einen Kolben (Fig. 44) gegeben; man setzt Wasser zu und erhitzt zum Sieden. Die Dämpfe werden durch ein Rohr geleitet, welches von aussen mittels eines Weigelschen Kühlers gekühlt wird. Ist Phosphor zugegen, so erscheint an der Stelle, wo der Wasser- bzw. Phosphordampf sich kondensiert, ein leuchtender Ring.

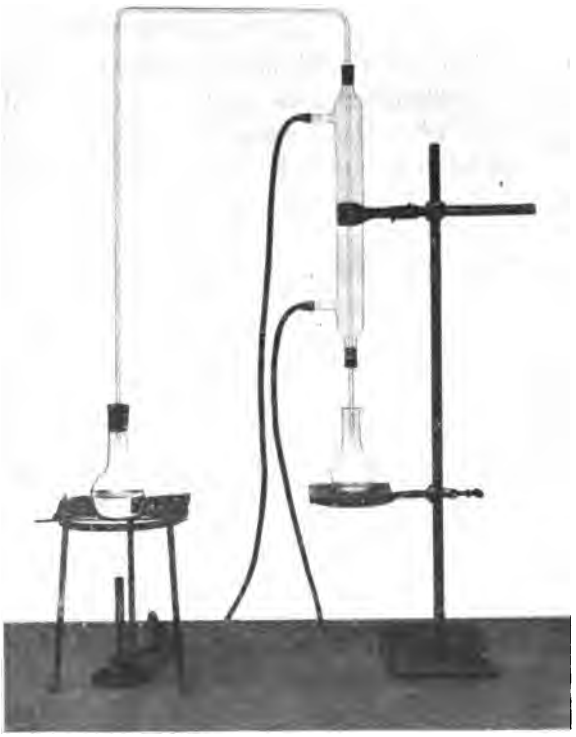


Fig. 44.

Bei der langsamen Oxydation des Phosphors entsteht Ozon, welches sich schon durch seinen Geruch erkennen lässt, aber besser noch durch Abscheidung von Jod auf angefeuchtetem Jodkaliumstärkepapier. Hängt man solches Papier in eine mit Luft gefüllte Flasche, in welcher sich mit Wasser halb bedeckte Stücke Phosphor befinden, so sieht man alsbald die öfters erwähnte Blaufärbung auftreten.

Während sich das Atomgewicht des Phosphors zu 31 ergeben hat, haben Dampfdichtebestimmungen zu dem Ergebnis geführt, dass das Molekulargewicht des Phosphors 124 ist. Demnach haben wir hier einen Fall, wo in der Molekel 4 Atome vorkommen.

Der weisse Phosphor ist, wie oben bereits mitgeteilt wurde, äusserst giftig. Früher wurde er in der Technik bei der Herstellung von Zündhölzchen verwendet. Da er indes zu schweren chronischen Vergiftun-

gen der Arbeiter führte (sog. Phosphornekrose), hat man jetzt diese Anwendung in vielen Staaten gesetzlich verboten.

Bei akuter Phosphorvergiftung wird als Gegenmittel Perhydrol benutzt. In der Medizin finden beide Formen des Phosphors als therapeutisches Mittel vielfach Verwendung.

Wir gelangen jetzt zu den Wasserstoffverbindungen des Phosphors. Mit Wasserstoff bildet der Phosphor drei Verbindungen, welche alle den Namen

Phosphorwasserstoff

führen und auf Grund ihres verschiedenen Aggregatzustandes bei gewöhnlicher Temperatur als gasförmiger, flüssiger, bzw. fester Phosphorwasserstoff unterschieden werden.

Es ist gelegentlich behauptet worden, dass diese Stoffe in der Natur dort entstehen, wo phosphorhaltige organische Stoffe der Verwesung ausgesetzt sind.

Prinzipiell könnte die Darstellung der Phosphorwasserstoffe nach vier verschiedenen Methoden erfolgen: 1. durch direkte Vereinigung der Elemente, 2. durch Einwirkung von Phosphor auf eine Wasserstoffverbindung, 3. durch Umsetzung einer Phosphorverbindung mit Wasserstoff, 4. durch die Reaktion zwischen einer Phosphorverbindung und einer Wasserstoffverbindung.

Der bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Phosphorwasserstoff, dem die Formel PH_3 zukommt, dessen Zusammensetzung also derjenigen des Ammoniaks, NH_3, analog ist, entsteht durch Zersetzung des Phosphoniumjodids durch Natriumhydroxydlösung. Das Phosphoniumjodid ist eine Verbindung, welche eine dem Jodammonium, NH_4J, entsprechende Zusammensetzung hat; ihre Formel ist nämlich PH_4J. Sie entsteht beim Erwärmen von weissem Phosphor mit Jod und Wasser. Die Umsetzung dieser Verbindung mit Natriumhydroxyd verläuft nach dem Schema:

$$PH_4J + NaOH = PH_3 + NaJ + H_2O.$$

PH_3 wurde zuerst 1790 von Pelletier dargestellt. Es ist ein farbloses, giftiges Gas; faule Fische sollen nach diesem Gase riechen. Bei -85^0 verflüssigt es sich unter Atmosphärendruck und erstarrt bei -133^0. In Wasser löst es sich nur wenig. Seiner an NH_3 erinnernden Zusammensetzung entsprechend, besitzt es schwach basische Eigenschaften. So verbindet es sich z. B. mit Jodwasserstoff zu Jodphosphonium:

$$PH_3 + HJ = PH_4J.$$

Wird PH_3 dem Lichte oder höherer Temperatur ausgesetzt, so spaltet es sich in seine Bestandteile.

Der bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Phosphorwasserstoff hat die Zusammensetzung P_2H_4. Derselbe entsteht neben dem gasförmigen, wenn man weissen Phosphor mit einer konzentrierten Natriumhydroxydlösung erwärmt (S. 189). Das entweichende Gasgemisch von PH_3 und P_2H_4 entzündet sich spontan an der Luft und verbrennt zu Phosphorpentoxyd, welches wir sogleich näher kennen lernen werden. Um einer Entzündung in dem Entwicklungskolben vorzubeugen, leitet man Wasserstoff in denselben ein. Diese Selbstentzündlichkeit ist dem in dem Gemisch vorhandenen Dampf des flüssigen Phosphorwasserstoffs zuzuschreiben. Wird er vor dem Austreten des Gasgemisches durch Abkühlung kondensiert, oder überlässt man das Gemisch sich selbst, so verliert es seine Selbstentzündlichkeit.

Im reinen Zustande bildet P_2H_4 eine farblose Flüssigkeit, welche unter 735 mm Druck bei 57° siedet. Sie wurde 1783 von Gengembre entdeckt. Im Lichte zersetzt sie sich leicht und bildet dabei PH_3, sowie festen Phosphorwasserstoff, P_4H_2, welcher 1835 von Leverrier zuerst dargestellt wurde.

Der Phosphor verbindet sich sehr leicht mit den Halogenen *F*, *Cl*, *Br* und *J* und liefert mit denselben mehrere Verbindungen. Nur die wichtigsten Halogenverbindungen des Phosphors wollen wir hier etwas ausführlicher besprechen.

Phosphortrichlorid, PCl_3,

auch Phosphorchlorür genannt, entsteht, wie seine Entdecker Gay-Lussac und Thénard 1808 fanden, wenn man überschüssigen Phosphor mit trockenem Chlor in Berührung bringt. Dazu kann der in Fig. 45 (S. 182) abgebildete Apparat dienen, nachdem die Luft mittels Kohlendioxyds, eines später zu besprechenden Gases, daraus verdrängt worden ist.

Man gibt in ein längeres Glasrohr kleine Stücke weissen Phosphors und leitet aus einer Chlorbombe langsam einen Chlorstrom ein, welcher eventuell mittels Schwefelsäure getrocknet wird. Zur Verbindung der Bombe mit dem Apparate darf natürlich kein Kautschukschlauch verwendet werden. Man benutzt zweckmässig ein dünnes Bleirohr dazu. Da die entstehende Flüssigkeit bei 76° siedet, würde ein Teil derselben infolge der starken Wärmeentwicklung, welche ihre Bildung begleitet, verdampfen. Zur Vermeidung dieses Verlustes setzt man dem Rohre einen Weigelschen Kühler auf, welcher die entweichenden Dämpfe kondensiert. Um eventuell vorhandenes überschüssiges Chlor zu binden, bringt man die erhaltene Flüssigkeit mit etwas rotem Phosphor zusammen in

einen Kolben und erhitzt sie sodann zum Sieden. Es destilliert reines PCl_3 über, welches in einer trockenen Vorlage aufgefangen wird. Die farblose Flüssigkeit ist stark lichtbrechend und besitzt einen stechenden Geruch. Ihre Dichte ist 1·6 bei 0°. Diese, sowie alle anderen Halogenverbindungen des Phosphors sind äusserst reaktionsfähig; sie werden deshalb in der Chemie zur Herstellung zahlreicher anderer Verbindungen benutzt.

Fig. 45.

Wird PCl_3 mit Wasser, bzw. mit feuchter Luft, in Berührung gebracht, so zersetzt es sich: es entstehen Salzsäure (dementsprechend raucht PCl_3 an der Luft!) und phosphorige Säure, eine Säure, die wir sogleich besprechen werden. Wie Chlorsulfonsäure als das gemischte Anhydrid der Schwefelsäure und der Salzsäure betrachtet werden kann (S. 145), so lässt sich das Phosphortrichlorid wegen der soeben mitgeteilten Tatsachen als das gemischte Anhydrid der Salzsäure und der phosphorigen Säure auffassen.

Die höhere Chlorverbindung des Phosphors,

Phosphorpentachlorid, PCl_5,

wurde 1810 von Davy entdeckt. Sie entsteht, wenn man Phosphor mit überschüssigem Chlor zusammenbringt oder das Trichlorid mit Chlor behandelt. Phosphorpentachlorid ist bei gewöhnlicher Temperatur ein fester, weisser Stoff, welcher an der Luft stark raucht, da er sich mit Wasser zu Chlorwasserstoff und Phosphorsäure umsetzt. Er greift die Schleimhäute stark an. Versucht man, PCl_5 in einem offenen Gefässe zu schmelzen, so gelingt dieses nicht, der Stoff fängt zu sieden an, ehe der Schmelzpunkt erreicht ist: er sublimiert (S. 114).

Je höher die Temperatur, und je geringer der Druck ist, um so

kleiner ist die Dampfdichte des PCl_5. Wir stehen hier also analogen Verhältnissen wie beim Stickstoffperoxyd gegenüber und schliessen auch hier auf das Eintreten einer Dissoziation. Die nähere Untersuchung hat denn auch gelehrt, dass der Dampf des PCl_5 in $PCl_3 + Cl_2$ dissoziiert. Der Gegenwart von freiem Chlor entsprechend, hat er eine gelbgrüne Farbe. Da nun, wie wir schon bei der Darstellung des Pentachlorids gesehen haben, das Trichlorid sich mit Chlor verbinden kann, tritt hier ein Gleichgewichtszustand ein, den wir durch das Schema:

$$PCl_5 \rightleftarrows PCl_3 + Cl_2$$

zum Ausdruck bringen können.

Man benutzt das Phosphorpentachlorid häufig dort, wo es sich um die Vertretung von Hydroxylgruppen durch Chlor handelt, besonders bei der Darstellung organischer Chlorverbindungen. Bei dieser Umsetzung geht es selbst, wie wir später erfahren werden, in eine Sauerstoffverbindung von Phosphor und Chlor (Phosphoroxychlorid) über.

Von den weiteren Halogenverbindungen des Phosphors, welche den Chlorverbindungen entsprechend zusammengesetzt sind (Phosphorpentajodid ist nicht bekannt!) nennen wir hier nur noch das

Phosphortribromid, PBr_3,

eine Flüssigkeit, welche bei 173° siedet und zur Darstellung von Bromwasserstoff (S. 110) benutzt wird. Sie wurde 1826 von Balard entdeckt. Bringt man sie mit Wasser zusammen, so verläuft die Reaktion in ganz analoger Weise, wie sie beim PCl_3 beschrieben wurde, nur entsteht hier Bromwasserstoff und phosphorige Säure:

$$PBr_3 + 3H_2O = 3HBr + H_3PO_3.$$

Von den Sauerstoffverbindungen des Phosphors haben wir bereits eine, das

Phosphorpentoxyd, P_2O_5,

bei der Besprechung der Entzündung des Phosphorwasserstoffs genannt. Man kennt es seit der ersten Darstellung des Phosphors. Da es sich mit Wasser zu einer Säure, der Phosphorsäure, verbindet, wird es auch Phosphorsäureanhydrid genannt. Es ist seit der Entdeckung des Phosphors bekannt.

Zu seiner Darstellung wird trockener Phosphor in trockener Luft oder trockenem Sauerstoff verbrannt. Hierbei ist jedoch zu bemerken, dass bei sehr scharfer Trocknung des Phosphors, bzw. des Sauerstoffs, diese beiden Stoffe nicht miteinander reagieren, ja selbst bei höherer Temperatur findet (praktisch) unter solchen Verhältnissen keine Reak-

tion statt. Es ist dieses also wiederum (S. 95, 124, 135) ein Fall, wo Spuren Wasser erforderlich sind, um eine Reaktion mit merklicher Geschwindigkeit verlaufen zu lassen.

Das so hergestellte Pentoxyd enthält stets noch Beimischungen anderer Oxyde des Phosphors, sowie freien Phosphor, welcher während der Umsetzung von bereits gebildetem Oxyd umhüllt, also weiterer Umsetzung entzogen wurde. Durch Erhitzen des Pentoxyds in einem Sauerstoffstrom lässt es sich von diesen Verunreinigungen trennen.

Das Phosphorsäureanhydrid bildet ein weisses Pulver, das äusserst begierig Wasser anzieht und dabei, wie erwähnt, in Phosphorsäure übergeht. Es ist das stärkste Trockenmittel, welches wir kennen. Bringt man es in Wasser, so erfolgt ein lautes Zischen: die bei der Bildung der Phosphorsäure erzeugte Wärme ist so gross, dass ein Teil des Wassers verdampft. Wird Pentoxyd mit Kohle erhitzt, so verbindet sich diese mit dem Sauerstoff, während der Phosphor frei wird.

Phosphorpentoxyd liefert verschiedene Säuren, je nachdem mit wieviel Molekeln Wasser es sich verbindet:

$$P_2O_5 + H_2O = 2\,HPO_3 \text{ Metaphosphorsäure,}$$
$$P_2O_5 + 2\,H_2O = H_4P_2O_7 \text{ Pyrophosphorsäure,}$$
$$P_2O_5 + 3\,H_2O = 2\,H_3PO_4 \text{ Orthophosphorsäure.}$$

Die Metasäure ist einbasisch, die Pyrosäure vierbasisch, die Orthosäure dreibasisch. Unter Phosphorsäure schlechtweg versteht man immer die

Orthophosphorsäure, H_3PO_4,

welche in jeder Hinsicht die wichtigste ist. Nur ihre Verbindungen finden sich in der Natur, und in wässeriger Lösung gehen die beiden anderen Säuren mit der Zeit in Orthosäure über.

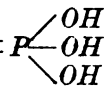
Die Orthophosphorsäure wurde 1777 zuerst von Scheele beschrieben, welcher sie aus weissem Phosphor durch Oxydation mittels Salpetersäure herstellte. Durch Abdampfen der überschüssigen Salpetersäure erhält man die Orthosäure als eine zähflüssige Masse, welche langsam kristallisiert. Ein technisches Produkt wird weiter durch Behandlung gewisser Phosphate oder der sogenannten Knochenasche mit Schwefelsäure dargestellt. Die Knochenasche erhält man, wenn man Knochen an der Luft erhitzt und dadurch die darin vorhandenen organischen Stoffe verbrennt. Der Rückstand besteht hauptsächlich aus dem Calciumsalz der Phosphorsäure, $Ca_3(PO_4)_2$, und heisst Knochenasche. Behandelt man diese mit Schwefelsäure, so entsteht das wenig lösliche schwefelsaure Salz des Calciums, Calciumsulfat, $CaSO_4$, und Phosphorsäure. Da diese in Wasser sehr löslich ist, lässt sich der Niederschlag von Calciumsulfat durch

Filtration von der Säurelösung trennen, welche beim Eindampfen dann Phosphorsäure liefert. Das in dieser Weise gewonnene Produkt wird allerdings stets etwas calciumsulfathaltig sein.

Der Schmelzpunkt der reinen Säure ist nicht genau bekannt, doch scheint derselbe bei etwa 40° zu liegen. Ihre Dichte ist 1·88 bei 18°.

Die wässerige Lösung reagiert sauer; jedoch ist die Orthosäure nicht stark dissoziiert und gehört demnach nicht zu den starken Säuren.

Die Strukturformel dieser Säure lässt sich in die Form:



schreiben, in der also der Phosphor, wie im PCl_5, fünfwertig ist. Jedes der drei in den Hydroxylgruppen vorhandenen Wasserstoffatome ist durch ein einwertiges Metall vertretbar; die Säure ist also dreibasisch. Werden sämtliche Wasserstoffatome durch Metall ersetzt, so entstehen die normalen Salze, z. B. Na_3PO_4. Daneben gibt es noch zwei saure Salze, wie z. B. Na_2HPO_4, bzw. NaH_2PO_4, welche entstehen, wenn nur zwei bzw. nur ein Wasserstoffatom ersetzt werden.

NaH_2PO_4 heisst Mononatriumphosphat, Na_2HPO_4 Dinatriumphosphat, Na_3PO_4 Trinatriumphosphat. In der Natur finden sich nur die normalen Salze.

Bei der Besprechung der Eigenschaften der Schwefelsäure wurde darauf hingewiesen, dass sie sich in wässeriger Lösung, je nach dem Grad der Verdünnung, in die Ionen $H^{\cdot}$ und HSO_4', bzw. in $H^{\cdot}H^{\cdot}$ und SO_4'' spaltet. Ähnliche Verhältnisse liegen bei der Phosphorsäure vor, doch sind hier, dem Vorhandensein dreier Wasserstoffatome pro Molekel entsprechend, folgende drei Spaltungen möglich:

$$H_3PO_4 = H^{\cdot} + H_2PO_4'$$
$$H_3PO_4 = H^{\cdot} + H^{\cdot} + HPO_4''$$
$$H_3PO_4 = H^{\cdot} + H^{\cdot} + H^{\cdot} + PO_4'''.$$

Nun sind aber die Ionen PO_4''' und HPO_4'' wenig beständig: sie gehen leicht in das Ion H_2PO_4' über.

Haben wir also eine wässerige Lösung eines normalen Salzes, z. B. Na_3PO_4, so sind neben den Na-Ionen auch die Ionen PO_4''' zugegen, welche sich aber zu HPO_4'', bzw. H_2PO_4' umsetzen. Dies kann gegeschehen, indem dem vorhandenen Lösungswasser Wasserstoffion entzogen wird:

$$PO_4''' + H^{\cdot}OH' = HPO_4'' + OH'$$
$$HPO_4'' + H^{\cdot}OH' = H_2PO_4' + OH',$$

d. h. es entstehen in der Lösung Hydroxylionen; sie zeigt demnach basische Reaktion. Sowohl die normalen Salze wie die vom Typus des Dinatriumphosphats erleiden also in wässeriger Lösung Hydrolyse.

Da nun bei der allmählichen Neutralisation der Orthophosphorsäure mit Natriumhydroxyd die beschriebenen Vorgänge nebeneinander verlaufen, tritt bei Zusatz von Lackmus als Indikator kein scharfer Umschlag von Rot in Blau ein, sondern es findet ein allmählicher Übergang der Farbe statt, indem die Wasserstoffionen der Säure erst allmählich verschwinden.

Gilt es demnach, die Phosphorsäure durch Titration zu bestimmen, so verwendet man zwei verschiedene Indikatoren, doch können wir hier nicht weiter darauf eingehen. Übrigens werden wir bei der Besprechung des Urans noch eine andere Methode zur massanalytischen Bestimmung dieser Säure kennen lernen.

Was die Anwendungen der Phosphorsäure betrifft, so sei darauf hingewiesen, dass das unreine Gemisch von Phosphorsäure und Calciumsulfat, wie es bei der Gewinnung der Phosphorsäure entsteht, sogenanntes Superphosphat, in grossen Mengen als Düngemittel zur Verwendung kommt. Bei dieser Anwendungsart führt man dem Acker, bzw. den Pflanzen, die für die Entwicklung nötige Phosphorsäure zu.

Die Orthosäure wird auch in der Medizin verwendet. Die

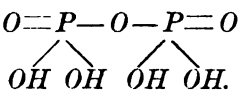
Pyrophosphorsäure, $H_4P_2O_7$,

deren Natriumsalz zuerst 1828 von Clark beschrieben wurde, entsteht beim Erhitzen der Orthosäure auf etwa 250°; gleichzeitig bildet sich aber etwas Metasäure. Man kann sie auch darstellen durch Erhitzen des Dinatriumphosphats, welches dabei unter Wasserverlust in das Natriumpyrophosphat übergeht:

$$2\,Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O.$$

Wird dieses Pyrophosphat mit einem löslichen Bleisalz behandelt, so entsteht das neutrale Bleisalz der Pyrophosphorsäure, aus welchem durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff das Blei als praktisch unlösliches Bleisulfid, PbS, entfernt werden kann, während sich ausserdem die reine Säure bildet. Sie kristallisiert äusserst langsam und bildet kleine, weisse, undurchsichtige Nadeln, welche begierig Wasser anziehen und bei 61° schmelzen.

In wässeriger Lösung setzt sie sich langsam zu Orthosäure um. Wie bereits oben gesagt wurde, ist die Pyrosäure vierbasisch. Ihre Strukturformel lässt sich:



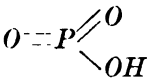
schreiben. Von der Orthosäure lässt sie sich dadurch unterscheiden, dass jene mit einem löslichen Silbersalze in neutraler Lösung einen gelben Niederschlag, Ag_3PO_4, liefert, diese dagegen einen weissen, welchem die Formel $Ag_4P_2O_7$ zukommt. Die

Metaphosphorsäure, HPO_3,

welche bereits im 17. Jahrhundert unter dem Namen „Phosphorglas" bekannt war, lässt sich durch starkes Erhitzen der Orthosäure darstellen. Sie entsteht auch, wenn Phosphorpentoxyd mit Wasser behandelt wird; in der dadurch erhaltenen Lösung geht sie allmählich in Orthosäure über. Aus der Bestimmung ihrer Dampfdichte ergibt sich, dass ihr nicht die einfache Formel HPO_3 zukommt, sondern ein Vielfaches derselben, welches jedoch nicht genauer bekannt ist.

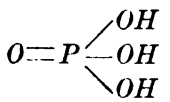
Diese Säure bildet eine feste, glasige, durchsichtige Masse, welche unter dem Namen „glasartige" oder „glaziale" Phosphorsäure in Stangenform in den Handel kommt. In Wasser löst sie sich zu einer sauren Flüssigkeit auf, und diese geht ebenfalls mit der Zeit in die Orthosäure über. Wie alle chemischen Umsetzungen wird auch diese durch Temperaturerhöhung beschleunigt.

Die Metasäure ist einbasisch; ihre Strukturformel können wir:

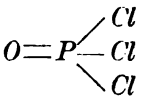


schreiben. Von der Ortho-, bzw. Pyrosäure lässt sie sich unterscheiden durch ihre Eigenschaft, Eiweiss zu fällen. Durch diese Reaktion lässt sich auch die Gegenwart von Eiweiss im Harn nachweisen.

Wir haben früher gesehen, dass durch Ersatz einer bzw. beider Hydroxylgruppen der Schwefelsäure durch Chlor neue Stoffe entstehen, die Chloride der Schwefelsäure. Werden in der Orthophosphorsäure:



sämtliche Hydroxylgruppen durch Chlor ersetzt gedacht, so entsteht:

 oder: $POCl_3$,

das Chlorid der Orthosäure,

Phosphoroxychlorid, $POCl_3$.

Dieses Oxychlorid bildet sich bei Behandlung des Pentachlorids mit einer gerade hinreichenden Menge Wasser, nach der Gleichung:

$$PCl_5 + H_2O = POCl_3 + 2\,HCl.$$

Es wurde 1847 von Würtz entdeckt und bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, deren Dichte bei 0° 1·7 beträgt. Sie siedet unter Atmosphärendruck bei 107° und erstarrt bei 2°. An der Luft raucht sie, indem sie sich mit Wasser zu Orthophosphorsäure und Chlorwasserstoff umsetzt:

$$POCl_3 + 3\,H_2O = H_3PO_4 + 3\,HCl.$$

Ausser den drei beschriebenen Phosphorsäuren kennt man noch einige andere wichtige Oxysäuren des Phosphors, nämlich die phosphorige Säure, die unterphosphorige Säure und die Unterphosphorsäure. Die

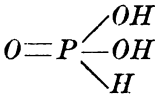
Phosphorige Säure, H_3PO_3,

wurde 1812 von Davy entdeckt, welcher sie aus PCl_3 durch Behandlung mit Wasser darstellte:

$$PCl_3 + 3\,H_2O = H_3PO_3 + 3\,HCl.$$

Sie kristallisiert beim Eindampfen der erhaltenen Lösung aus und bildet dann einen weissen Stoff, welcher bei 70° schmilzt. Ihre Dichte bei 21° ist 1·6.

Während man auf Grund der Zusammensetzung des PCl_3 in der phosphorigen Säure die Gegenwart dreier Hydroxylgruppen vermuten möchte, reagiert sie, als ob sie deren nur zwei enthielte: sie ist mithin als zweibasisch aufzufassen; ihre Strukturformel lässt sich:



schreiben. Ihre Salze heissen Phosphite; sie entstehen, wenn der Wasserstoff einer oder zweier Hydroxylgruppen durch Metall ersetzt wird.

Die phosphorige Säure enthält pro Molekel ein Sauerstoffatom weniger als die Orthophosphorsäure; wird sie mit Stoffen, welche Sauerstoff abgeben können, erwärmt, so geht sie in Orthophosphorsäure über, wirkt demnach als Reduktionsmittel. Erhitzt man die Säure für sich allein, so wird ein Teil zu Phosphorwasserstoff reduziert:

$$4\,H_3PO_3 = PH_3 + 3\,H_3PO_4.$$

Da aber die Orthosäure beim Erhitzen in Metasäure übergeht (S. 187), so wird gleichzeitig noch folgende Reaktion stattfinden:

$$3\,H_3PO_4 = 3\,HPO_3 + 3\,H_2O.$$

Die beiden Gleichungen geben in Summa:

$$4\,H_3PO_3 = PH_3 + 3\,HPO_3 + 3\,H_2O.$$

Die wässerige Lösung der phosphorigen Säure wirkt gleichfalls reduzierend. Man benutzt sie deshalb in der quantitativen Analyse zur Bestimmung gewisser Metalle, wie z. B. des Quecksilbers. Die

Unterphosphorige Säure, H_3PO_2,

enthält pro Molekel ein Atom Sauerstoff weniger als die phosphorige Säure. Dulong stellte sie 1816 zuerst her. Sie reagiert stets einbasisch, denn nur eines ihrer Wasserstoffatome ist durch Metalle ersetzbar. Ihre Salze, die Hypophosphite, entstehen, wenn Phosphor mit einer alkalischen Lösung erwärmt wird. So entsteht bei der S. 181 besprochenen Darstellung des Phosphorwasserstoffs das Natriumsalz der Säure.

Zur Herstellung der Säure erwärmt man zuerst Phosphor mit einer Baryumhydroxydlösung:

$$8\,P + 3\,Ba(OH)_2 + 6\,H_2O = 3\,Ba(H_2PO_2)_2 + 2\,PH_3,$$

und behandelt das erhaltene Salz nach dem Auskristallisieren mit Schwefelsäure. Nach Abfiltrieren des niedergeschlagenen Baryumsulfats lässt sich die reine Säure aus der wässerigen Lösung durch Eindampfen gewinnen.

Sie bildet einen kristallinischen Stoff, welcher bei 17·4° schmilzt. In Wasser ist sie leicht löslich; die wässerige Lösung enthält, dem einbasischen Charakter der Säure entsprechend, die Ionen H' und H_2PO_2'.

In ihren Umsetzungen verhält sie sich der phosphorigen Säure sehr ähnlich. So lässt sie sich zur Reduktion des Quecksilbers aus seinen Lösungen verwenden, wovon man in der quantitativen Analyse Gebrauch macht. Beim Erhitzen findet folgender Vorgang statt:

$$2\,H_3PO_2 = PH_3 + H_3PO_4,$$

welcher also analog dem bei der phosphorigen Säure beschriebenen verläuft.

Schliesslich sei hier noch über die

Unterphosphorsäure, $H_4P_2O_6$,

einiges mitgeteilt. Pelletier fand bereits 1796, dass sie sich bei der Oxydation des Phosphors an feuchter Luft bildet, aber erst Salzer lehrte 1877, wie man sie rein darstellen kann. Die Unterphosphor-

säure ist vierbasisch; sie ist ein weniger starkes Reduktionsmittel als die phosphorige Säure.

Von den Schwefelverbindungen des Phosphors sei hier nur das

Phosphorsesquisulfür, P_4S_3,

genannt, welches 1864 von Lemoine zuerst hergestellt wurde, und welches seit einigen Jahren in der Zündhölzchenindustrie benutzt wird, als Ersatz für den weissen Phosphor, weil es dessen giftige Eigenschaften nicht besitzt (S. 180). Die damit hergestellten Streichhölzer lassen sich an jeder beliebigen Reibfläche zur Entflammung bringen.

Wir wollen diese Vorlesung abschliessen mit einigen Betrachtungen über das

Bor ($B = 11$),

ein Element, welches 1808 von Gay-Lussac und Thénard entdeckt wurde. Es gelang diesen Forschern indes nicht, dasselbe in reinem Zustande zu gewinnen.

In der Natur findet es sich verbunden mit Wasserstoff und Sauerstoff als Borsäure, bzw. in Form von Verbindungen, welche von dieser abgeleitet sind.

Zur Darstellung des Bors erhitzt man seine Sauerstoffverbindung, das Bortrioxyd, B_2O_3, mit Natrium in einem Eisentiegel unter einer Kochsalzschicht, um die Luft davon abzuhalten. Nach beendeter Reaktion bringt man den Tiegelinhalt in verdünnte Salzsäure, worin das Bor (praktisch) unlöslich ist. Das so erhaltene Element, das noch ziemlich unrein ist, bildet ein amorphes, dunkelgrünliches Pulver.

Reines Bor erhält man, wenn die Reduktion statt mit Natrium, mit reinem Magnesium vorgenommen wird. So dargestellt, bildet es ein kastanienbraunes Pulver, dessen Dichte 2·5 bei 15° beträgt, und welches bei der Temperatur des elektrischen Lichtbogens nicht schmilzt. Es scheint auch eine allotrope, kristallinische Form des Bors zu existieren, die weniger reaktionsfähig ist als die amorphe Form.

Wird amorphes Bor in einer Chloratmosphäre erhitzt, so verbrennt es darin unter Feuererscheinung zu Bortrichlorid, BCl_3. Auch in Sauerstoff verbrennt es und bildet dann das Oxyd, B_2O_3.

Wasser, sowie Chlorwasserstoff, reagieren erst bei Glühhitze mit Bor. Schwefelsäure und auch Salpetersäure oxydieren es. Stickstoff verbindet sich beim Erhitzen mit diesem Element unter Bildung der Verbindung BN, Bornitrid (Borstickstoff). Viele Metalloxyde werden bei höherer Temperatur von Bor reduziert.

Ausser der Verbindung BH_3 scheinen noch andere Wasserstoffverbindungen des Bors zu bestehen, welche aber wenig untersucht worden sind.

Von den Verbindungen des Bors mit den Halogenen sei hier nur das

Bortrichlorid, BCl_3,

erwähnt, das 1824 von Berzelius studiert wurde. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur eine Flüssigkeit, welche bei 17° siedet, und deren Dichte bei dieser Temperatur 1·35 beträgt. Die Analyse und Dampfdichtebestimmung führten zu der Formel BCl_3; das Bor ist also dreiwertig.

Mit Wasser zersetzt sich das Bortrichlorid, analog dem Phosphortrichlorid, indem sich Salzsäure und Borsäure, $B(OH)_3$ bilden:

$$BCl_3 + 3H_2O = 3HCl + B(OH)_3.$$

Es ist also als das Chlorid der Borsäure zu betrachten.

Die Sauerstoffverbindung des Bors, das

Borsäureanhydrid, B_2O_3,

deren Bildung aus den Elementen wir oben schon gedacht haben, entsteht bequemer durch Glühen von Borsäure, nach der Gleichung:

$$2B(OH)_3 = B_2O_3 + 3H_2O.$$

Sie bildet eine farblose, glasartige Masse, welche bei 577° schmilzt und bei sehr hoher Temperatur verdampft.

Unter Wasseraufnahme verwandelt sich das Anhydrid wieder leicht in die Borsäure. Im geschmolzenen Zustande löst es leicht Metalloxyde auf.

Die wichtigste Borverbindung ist die

Borsäure, $B(OH)_3$,

auch Orthoborsäure genannt, welche 1702 zuerst von Homberg dargestellt wurde. Sie findet sich in der Natur im freien Zustande. So kommt sie in Toskana in den heissen Wasserdämpfen vor, welche dort der Erdrinde entströmen und Fumarolen genannt werden. Durch Kondensation dieser Dämpfe in kaltem Wasser erhält man eine Lösung der Borsäure, aus welcher die Säure auskristallisiert, wenn man die Lösung verdunsten lässt, und zwar bei nicht zu hoher Temperatur, um einer Verdampfung der mit Wasserdämpfen flüchtigen Borsäure vorzubeugen.

Die Borsäure verdankt möglicherweise ihr Entstehen der Einwirkung von Wasser auf in der Erdrinde enthaltenen Borstickstoff, der damit nach der Gleichung:

$$BN + 3H_2O = NH_3 + H_3BO_3$$

reagiert. Bemerkenswert ist hierbei die Tatsache, dass die Fumarolen in der Tat auch Ammoniak enthalten.

Die Säure kristallisiert in farblosen, fettig anzufühlenden, glänzenden Blättchen, welche sich in Wasser, in Alkohol, sowie in Glyzerin ziemlich leicht lösen. Die bei 15° gesättigte wässerige Lösung enthält etwa 3 g Säure auf 100 g Wasser.

Die Borsäure ist in wässeriger Lösung nur wenig dissoziiert und ist demnach eine schwache Säure. Versucht man, sie titrimetrisch zu bestimmen, so gelingt dies ebensowenig wie bei der Orthophosphorsäure, weil ihre Salze von Wasser stark hydrolytisch gespalten werden (S. 186).

Beim Erhitzen verliert die Säure Wasser. Es liegen hier ähnliche Verhältnisse vor wie bei der Phosphorsäure. Bei 100° geht sie unter Verlust von einer Molekel Wasser in HBO_2, Metaborsäure, über:

$$H_3BO_3 = HBO_2 + H_2O.$$

Beim Erhitzen auf etwa 140° erhält man unter weiterem Wasserverlust eine andere Säure, die

Pyroborsäure, $H_2B_4O_7$,

oder Tetraborsäure, und zwar nach der Gleichung:

$$4HBO_2 = H_2B_4O_7 + H_2O.$$

Die Pyroborsäure ist eine zweibasische Säure; Salze derselben finden sich in der Natur. Eines der bekanntesten ist das Natriumsalz, $Na_2B_4O_7$, der Borax.

Versetzt man eine Lösung dieses Salzes mit einer starken Säure, so kristallisiert nicht die Pyroborsäure aus, sondern, unter Wasseraufnahme, die gewöhnliche Borsäure. Man benutzt dieses Verfahren auch zur Darstellung der Orthosäure.

Borsäure hat die Eigenschaft, eine Weingeist- oder Holzgeistflamme, welche an sich farblos ist, grün zu säumen; es bildet sich dabei eine flüchtige Verbindung aus diesen Stoffen und der Säure. Man verwendet diese Eigenschaft zum Nachweis der Borsäure, indem man das darauf zu untersuchende Gemisch in einer Porzellanschale mit Weingeist über-

giesst und denselben anzündet. Die borsauren Salze (Borate) geben nach Versetzen mit Schwefelsäure und Weingeist beim Anzünden desselben die gleiche Reaktion.

Die Borsäure hat stark antiseptische Eigenschaften, weshalb sie in der Medizin und Chirurgie häufig verwendet wird. Ihre Benutzung als Konservierungsmittel wird seit einiger Zeit beanstandet, weil sie auf die Dauer auf den menschlichen Organismus schädlich einwirkt. In der Technik findet Borsäure ebenfalls Verwendung, u. a. in der Stearinkerzenfabrikation zum Tränken der Dochte; die Asche derselben gibt nämlich mit Borsäure eine leicht schmelzbare Verbindung.

Fünfzehnte Vorlesung.

Die Zahl der Verbindungen, welche der

Kohlenstoff ($C = 12{\cdot}00$)

mit anderen Elementen zu bilden vermag, ist eine so überaus grosse, dass man aus praktischen Gründen die Gesamtheit dieser Verbindungen in einem besonderen Lehrgebäude untergebracht hat, der Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder Organischen Chemie. Hier wollen wir ausser dem Kohlenstoff selbst nur einige wenige Verbindungen desselben besprechen, deren Kenntnis für unsere ferneren Auseinandersetzungen unumgänglich erforderlich ist.

Dass dem Kohlenstoff, welcher 1775 von Lavoisier zuerst als Element angesprochen wurde, eine ganz besondere Bedeutung zukommt, leuchtet sofort ein, wenn man überlegt, dass er einen Bestandteil aller tierischen und pflanzlichen Organismen, sowie vieler Gesteine bildet.

Wie von sehr vielen anderen Elementen, kennt man auch vom Kohlenstoff mehrere allotrope Formen, welche durch die Namen Kohle, Graphit und Diamant voneinander unterschieden werden. Während die Kohle amorph ist, sind Graphit und Diamant kristallisiert.

Kohle, reiner amorpher Kohlenstoff, kommt als solcher in der Natur nicht vor. Die Naturprodukte Steinkohle, Anthracit, Lignit und Torf enthalten ausser Kohlenstoff noch Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und gewisse Salze. Durch Erhitzen unter Ausschluss der Luft zersetzen sie sich und hinterlassen ein kohlenstoffreicheres Produkt; so liefern Steinkohle und Anthracit den Koks, eine amorphe Kohle, welche bei der Leuchtgasfabrikation in grossem Masstabe entsteht. Auch die Retortenkohle ist ein Produkt dieses Betriebes: in den Behältern (Retorten), in welchen die Steinkohle unter Luftausschluss erhitzt, also einem Vorgang unterworfen wird, der, wie Ihnen bereits bekannt ist, trockene Destillation heisst (S. 154), setzt sich an den Wänden eine Schicht sehr harten Materials ab; es besteht hauptsächlich aus reiner Kohle. Diese Kohle leitet, im Gegensatz zu anderen Arten amorpher Kohle, die Elektrizität gut. Sie wird daher in der Technik als Elektrodenmaterial sowie zur Herstellung von Bogenlichtkohlen benutzt. Die

oben genannten Naturprodukte selbst finden bekanntlich als Brennstoffe Verwendung.

Im allgemeinen lässt sich die amorphe Kohle darstellen aus kohlenstoffhaltigen Stoffen mittels geeigneter Reagenzien oder unter dem Einfluss der Wärme.

Was die erstgenannte Darstellungsweise betrifft, so sei hervorgehoben, dass, wie wir bereits früher (S. 139) bei der Behandlung der Schwefelsäure erörtert haben, viele organische Stoffe durch Schwefelsäure unter Kohlebildung zersetzt werden. Wird Kohlendioxyd, eine Sauerstoffverbindung des Kohlenstoffs, welche wir sogleich kennen lernen werden, mit Magnesium erhitzt, so entzieht dieses der Verbindung den Sauerstoff, während amorphe Kohle zurückbleibt.

Werden kohlenstoffreiche organische Stoffe, speziell die sogenannten Kohlenwasserstoffe, das sind Verbindungen, welche neben Kohlenstoff nur Wasserstoff enthalten, unter mässigem Luftzutritt verbrannt, so verbindet sich ihr Wasserstoff mit dem Sauerstoff der Luft zu Wasser, während sich die Kohle als Russ abscheidet. Er findet unter anderem zur Fabrikation von Druckerschwärze, sowie zur Herstellung der sogenannten chinesischen Tusche Verwendung. Besonders reinen Russ erhält man bei der Verbrennung des Acetylens, eines Kohlenwasserstoffs, welchen wir später noch besprechen werden.

Die Holzkohle wird ebenfalls auf ähnliche Weise gewonnen, indem man Holz unter unvollständigem Luftzutritt verbrennen lässt.

Nach dem zweiten Verfahren, durch Erhitzen organischer Substanzen, erhält man z. B. auch die sogenannte Zuckerkohle. Wird Zucker erhitzt, so zersetzt er sich unter Aufblähen und hinterlässt schliesslich Kohle als voluminöse Masse.

Auch die sogenannte Knochenkohle, welche durch Erhitzen von Knochen entsteht, ist amorphe Kohle. Infolge ihres Gehaltes an Calciumphosphat (S. 184) behält die Masse beim Erhitzen ihre Struktur; Knochenkohle besitzt daher ein zelliges Aussehen.

Im allgemeinen lässt sich sagen, dass viele Eigenschaften der amorphen Kohle von der Art ihrer Darstellung abhängen; so steht z. B. ihre Dichte in engem Zusammenhang mit ihrer Vorgeschichte. Die Dichte der Holzkohle z. B. kann 1·45 bis etwa 2 betragen. Amorphe Kohle ist leicht verbrennlich, wenig hart und leitet die Elektrizität und die Wärme nur wenig. Erst bei sehr hoher Temperatur, etwa 3500°, gelingt es, dieselbe zu schmelzen, bzw. zu verdampfen. Wir kennen nur ein Lösungsmittel für amorphen Kohlenstoff, und zwar geschmolzenes Eisen. Wird er hierin bei hoher Temperatur aufgelöst, so scheidet er

sich beim Erstarren des Metalls wieder ab, und zwar in kristallinischer Form, als Graphit.

Sehr bemerkenswert und in technischer Hinsicht wichtig ist die Eigenschaft des amorphen Kohlenstoffs, grössere Mengen von Gasen oder festen Stoffen aus deren Lösungen entfernen und auf seiner Oberfläche niederschlagen zu können. Im allgemeinen kommt diese Eigenschaft allen festen Stoffen zu, aber bei der amorphen Kohle tritt sie besonders stark hervor. Man sagt: die Kohle adsorbiert Gase und feste Stoffe und nennt den Vorgang Adsorption. Bringt man z. B. Knochenkohle oder Holzkohle mit Ammoniakgas, bzw. mit einer wässerigen Ammoniaklösung in Berührung, so werden pro ccm benutzter Kohle beträchtliche Mengen Ammoniak adsorbiert. Farbstoffhaltigen Lösungen entzieht sie den Farbstoff. Daher wird die Knochenkohle in der Zuckerindustrie dazu benutzt, den dunkelgefärbten Rübensäften den Farbstoff zu entziehen, um sie dann auf weissen Zucker verarbeiten zu können. Auch übelriechendem Trinkwasser lassen sich durch Berührung mit frisch ausgeglühter Knochenkohle, bzw. Holzkohle, die übelriechenden Gase entziehen. Obwohl die Gesetze der Adsorption noch nicht genau studiert worden sind, so lässt sich bereits jetzt sagen, dass es sich hier um eine Wirkung der Oberfläche der betreffenden adsorbierenden Stoffe handelt. Durch Vergrösserung der Berührungsfläche erreicht man, dass eine grössere Stoffmenge adsorbiert werden kann. Diese Vergrösserung lässt sich herbeiführen, indem man den betreffenden adsorbierenden Stoff in Pulverform verwendet, oder indem man ihm auf anderem Wege künstlich eine grössere Oberfläche erteilt. So adsorbiert die Knochenkohle in besonders starkem Masse, da sie bei ihrer Herstellung ihre zellige Struktur beibehalten hat (S. 195), und demnach ein bestimmtes Gewicht der Kohle eine sehr grosse Oberfläche besitzt.

Der Graphit, eine der beiden kristallinischen Formen des Kohlenstoffs, kommt als solcher in der Natur vor. Man findet ihn häufig in Lagern, so z. B. in Schweden, Italien, Bayern und Böhmen, besonders aber in Amerika, Russland, Sibirien und auf Ceylon. Karsten hat ihn 1826 als allotrope Form des Kohlenstoffs erkannt.

Der Graphit ist ein grauschwarzer Stoff, welcher im hexagonalen System kristallisiert. Er ist biegsam und hinterlässt beim Reiben auf Papier einen schwarzen Strich. Seine Dichte ist etwa 2·2, doch ist sie für Präparate verschiedener Herkunft etwas verschieden. Vom amorphen Kohlenstoff unterscheidet sich der Graphit durch seine Fähigkeit, den elektrischen Strom zu leiten, sowie durch seine Schwerverbrennlichkeit. Im Sauerstoffstrom auf helle Rotglut erhitzt, verbrennt er; im

elektrischen Ofen, d. h. auf eine Temperatur von 3000—3500° unter Ausschluss der Luft erhitzt, verflüchtigt er sich, ohne zu schmelzen.

Da der elektrische Ofen zur Darstellung vieler der noch zu besprechenden Verbindungen benutzt wird, so sei hier einiges über seine Einrichtung mitgeteilt. In einfachster Form besteht er (Fig. 46) aus zwei Kalksteinblöcken, welche auf einer aus Ziegelsteinen aufgebauten Unterlage ruhen. Der obere Block bildet den Deckel des Ofens; der untere ist im Inneren ausgehöhlt. In die Höhlung bringt man den Stoff,

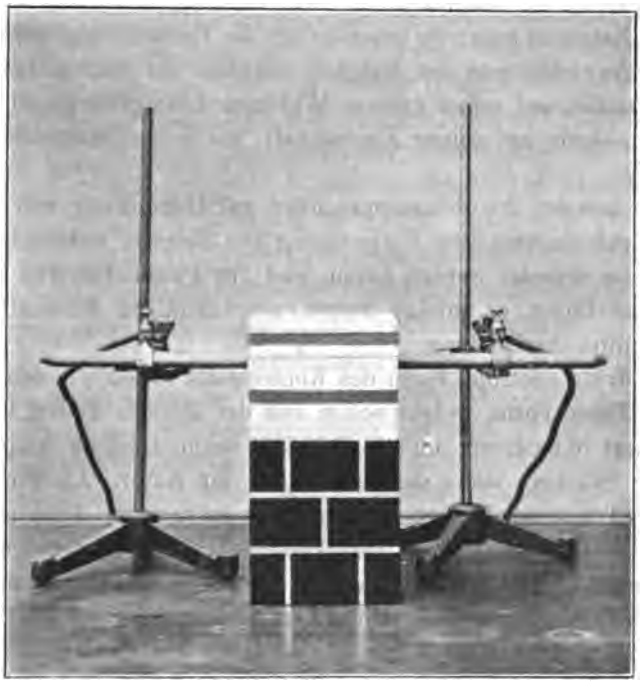


Fig. 46.

welcher hoher Temperatur ausgesetzt werden soll, entweder direkt, oder in einem Kohletiegel. Zwischen dem Deckel und dem unteren Block ist ein Kanal freigelassen, welcher zur Aufnahme der Kohleelektroden dient, zwischen welchen ein elektrischer Flammenbogen hergestellt werden soll. Diese Elektroden sind in geeigneter Weise mit einer elektrischen Leitung verbunden. Die Enden der Elektroden reichen im Inneren des unteren Blocks etwa bis zur Mitte der Aushöhlung. Wird der Strom geschlossen, so entsteht zwischen den Kohlenspitzen im Ofen ein Flammenbogen, welcher die erwünschten hohen Temperaturen liefert.

Dabei ist noch zu bemerken, dass die Erhitzung unter Ausschluss von Luft stattfindet.

Zur künstlichen Herstellung des Graphits wird amorphe Kohle mit Eisen im elektrischen Ofen zusammengeschmolzen; lässt man das geschmolzene Gemisch erstarren und löst das Eisen in einer Säure auf, so bleibt der Kohlenstoff als Graphit zurück. In der Technik verwendet man auch folgendes Verfahren: Kohle wird unter Zusatz von etwas Kalk im elektrischen Ofen erhitzt; unter diesen Verhältnissen geht die Kohle in Graphit über. Die Wirkung des Kalks scheint katalytischer Natur zu sein: sie beschleunigt die Umsetzungsgeschwindigkeit.

Die Anwendungen des Graphits beruhen auf seinem Leitvermögen für Elektrizität, auf seiner grossen Widerstandsfähigkeit gegen hohe Temperaturen, sowie auf seiner Eigenschaft, als Schreibmaterial dienen zu können.

Man benutzt ihn dementsprechend zur Herstellung von Elektroden in der Elektrochemie, zur Verfertigung von Tiegeln, welche hohen Temperaturen ausgesetzt werden sollen, und zur Fabrikation von Bleistiften. Ausserdem findet er infolge seiner geschmeidigen Beschaffenheit als Schmiermittel Anwendung.

Als dritte allotrope Form des Kohlenstoffs haben wir den Diamant genannt. Diese Form, welche schon seit den ältesten Zeiten bekannt ist, kristallisiert oktaedrisch und findet sich bekanntlich in kleineren oder grösseren Stücken, wenn auch selten, in der Natur. Als Fundorte sind besonders Transvaal, Borneo und Brasilien zu nennen. Auch auf anderen Planeten scheint der Diamant vorzukommen, denn er findet sich in mehreren Meteorsteinen. Der Diamant ist in reinem Zustande durchsichtig und stark lichtbrechend. Er bildet den härtesten der bis jetzt bekannten Stoffe. Seine Dichte ist 3 bis 3·5; er leitet die Elektrizität (praktisch) nicht. An Versuchen, den Diamant künstlich darzustellen, hat es von je her nicht gefehlt, aber erst in neuerer Zeit gelang es Moissan, ihn wirklich zu erhalten, wenn auch nur in mikroskopisch kleinen Stücken. Kohlenstoffhaltiges Eisen (Gusseisen) wurde im elektrischen Ofen geschmolzen und der Schmelzfluss durch Ausgiessen in Wasser plötzlich abgekühlt. Nach Auflösung des Eisens in einer Säure blieben sehr kleine Kristalle zurück, welche sich als Diamant identifizieren liessen.

Wird Diamant in Sauerstoff erhitzt, so verbindet er sich mit diesem Gase und geht unter Feuererscheinung, übrigens ebenso wie Kohle und Graphit, in die Verbindung CO_2, Kohlendioxyd über, welche wir sogleich besprechen werden.

Auf die Verwendung des Diamanten zu Schmuckgegenständen, so-

wie auf die Bearbeitung (Schleifen), welcher er unterzogen wird, ehe er zu diesem Zweck verwendet werden kann, soll hier nicht weiter eingegangen werden.

In der Technik benutzt man rohe Diamanten, welche meistens durch Beimengungen gefärbt sind, zum Schneiden und Schleifen des Glases, zum Bohren der Gesteine beim Bergbau, zum Abdrehen von Stahl usw. Die amorphe Kohle wird zur Herstellung des Schiesspulvers verwendet.

Schliesslich ist noch zu fragen, ob sich die gegenseitigen Beziehungen zwischen den drei allotropen Formen des Kohlenstoffs haben feststellen lassen. Die diesbezüglichen Untersuchungen sind noch nicht endgültig abgeschlossen; es sei daher nur darauf hingewiesen, dass bei hohen Temperaturen (2000—3000°) Graphit die beständigste Form zu sein scheint, während der amorphe Kohlenstoff unter diesen Verhältnissen unbeständiger und in Graphit überzugehen bestrebt ist. Diamant scheint, in Bezug auf seine Beständigkeit bei diesen Temperaturen, zwischen Graphit und Kohle zu stehen.

Von den Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffs wollen wir hier nur die beiden wichtigsten besprechen, nämlich erstens das Kohlenstoffdioxyd, CO_2, oder Kohlensäureanhydrid, welches meistens Kohlensäure genannt wird, und zweitens das Kohlenstoffmonoxyd, CO, welches auch den Namen Kohlenoxyd trägt.

Die ersten Andeutungen über das

Kohlendioxyd, CO_2,

rühren von Libavius (1517) her.

In der Natur kommt dieser Stoff, welcher bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig ist, in grosser Menge vor. Nicht nur in den von Vulkanen entwickelten Gasmassen ist er vorhanden, sondern ziemlich reines Kohlendioxyd entweicht auch an manchen Stellen der Erdrinde, wie z. B. in der Hundsgrotte bei Neapel, in der Eifel usw. Auch viele Brunnenwässer enthalten Kohlendioxyd in aufgelöster Form. Ist ihr Kohlendioxydgehalt bedeutend, so nennt man sie Säuerlinge. Überlegt man sich ferner, dass sich Kohlensäure bei allen Verbrennungen organischer Stoffe entwickelt, wie beim Atmungsprozess aller Lebewesen (der gesunde Mensch scheidet in 24 Stunden rund 1 Kilo Kohlendioxyd aus), so leuchtet es ein, dass dem Luftmeer fortwährend grosse Mengen dieses Gases zugeführt werden. Wir werden auf diese Tatsache sogleich noch zurückkommen, bemerken aber schon jetzt, dass der Kohlendioxydgehalt der Luft ziemlich konstant ist.

Bei der Verwesung organischer Produkte bildet sich ebenfalls Kohlendioxyd, und auch im Blute findet es sich.

Dass Kohlendioxyd sich bei der Verbrennung aller drei allotropen Formen des Kohlenstoffs bildet, wurde bereits oben mitgeteilt; auch bei zahllosen anderen Reaktionen entsteht es. Hier sei nur noch der Gärung gedacht, eines Vorganges, welcher bei der Herstellung geistiger Getränke eine hervorragende Rolle spielt, und welcher darauf hinauskommt, dass sich Zucker unter dem Einfluss gewisser Fermente, welche man Enzyme nennt, und welche bei dieser Reaktion als Katalysatoren wirken, zu Alkohol und Kohlendioxyd umsetzt.

Die Darstellung des Kohlendioxyds lässt sich prinzipiell wiederum auf vier verschiedenen Wegen durchführen:

1. Direkte Vereinigung der Elemente (Verbrennung der Kohle). Hierbei ist zu bemerken, dass Kohle sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Sauerstoff verbindet; die Oxydationsgeschwindigkeit ist indessen so gering, dass wir den Eindruck erhalten, es fände gar keine Verbindung statt. Prinzipiell gesprochen, verbrennen unsere Kohlenvorräte also schon, wenn sie im Keller aufbewahrt werden, nur geschieht das sehr langsam. Bei Erhöhung der Temperatur geht der Vorgang, wie alle chemischen Umsetzungen, mit entsprechend grösserer Geschwindigkeit vor sich. Wird Kohle in äusserst fein verteiltem Zustande der Wirkung des Sauerstoffs, bzw. der Luft ausgesetzt, so findet die Oxydation, der grossen Oberfläche des Kohlepulvers entsprechend, zunächst nur mit grösserer Geschwindigkeit statt, nach kurzer Zeit beschleunigt jedoch die entwickelte Wärmemenge den Vorgang so enorm, dass Glüherscheinung, bzw. schnelle Verbrennung eintritt. Solche fein verteilte Kohle lässt sich darstellen durch Erhitzen gewisser Kohlenstoffverbindungen im Wasserstoffstrom, z. B. aus Bleitartrat, dem weinsauren Salz des Bleies. Man nennt das Produkt pyrophore Kohle. Dergleichen Erscheinungen, nämlich grösserer Reaktionsgeschwindigkeit infolge fein verteilten Zustandes, werden wir später noch öfters bei den Metallen begegnen.

2. Durch die Umsetzung zwischen Kohlenstoff und einer Sauerstoffverbindung. Dieses Verfahren werden wir später bei den Metallen näher erörtern.

3. Durch die Reaktion zwischen einer Kohlenstoffverbindung und Sauerstoff; diesem Vorgang werden wir später u. a. bei der Besprechung des Leuchtgases noch begegnen.

4. Durch die Einwirkung einer Sauerstoffverbindung auf eine Kohlenstoffverbindung.

Im Laboratorium stellt man sich das Dioxyd bequem her durch Einwirkung von Salzsäure auf Marmor, d. i. das kohlensaure Salz des Metalles Calcium. Die sich hierbei abspielende Reaktion soll bei der Besprechung der Kohlensäure erörtert werden. Man kann den in Fig. 30 abgebildeten Apparat dazu benutzen, indem man in die kleinere Flasche Marmorstücke, in die grössere verdünnte Salzsäure gibt. Sobald letztere durch Öffnen des Hahnes mit dem Marmor in Berührung kommt, wird der Marmor unter Kohlendioxydentwicklung und gleichzeitiger Bildung von Calciumchlorid, $CaCl_2$, zersetzt. Das Kohlendioxyd entweicht gasförmig und kann mittels Schwefelsäure oder Chlorcalcium getrocknet werden. Auch bei starkem Erhitzen wird Marmor unter Abgabe von Kohlendioxyd zerlegt, während Calciumoxyd zurückbleibt. Auf diesen Vorgang werden wir später noch zurückzukommen haben.

Das Kohlendioxyd ist, wie gesagt, bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas. Es ist farblos und besitzt einen schwachen Geruch und Geschmack. 1 Liter des Gases wiegt bei 0° und 760 mm Druck 1·965 g; es ist also schwerer als Luft, welche pro Liter 1·293 g wiegt, und lässt sich dementsprechend in ein aufrecht stehendes Glas einfüllen; das Dioxyd sinkt dabei zu Boden und verdrängt die Luft.

Wie Ihnen aus der Physik bekannt sein dürfte, zeigt das Kohlendioxyd bereits bei geringen Druckänderungen deutliche Abweichungen von dem Boyle-Gay-Lussacschen Gesetze.

In Wasser ist es löslich, wie sich ja schon aus dem Vorkommen der Säuerlinge ergibt; das Henrysche Gesetz ist hier gültig. Bei 0° löst 1 Raumteil Wasser 1·7 Raumteile Dioxyd, bei 15° 1 Raumteil. In Alkohol löst es sich rund dreimal so stark. Die wässerige Lösung, auf deren Eigenschaften wir sogleich noch zurückkommen werden, schmeckt säuerlich und prickelnd.

Wird das Gas unter Atmosphärendruck abgekühlt, so verflüssigt es sich bei — 79°. Geschieht die Abkühlung unter erhöhtem Druck, so liegt die Verflüssigungstemperatur entsprechend höher. Man findet flüssiges Kohlendioxyd in Stahlbomben im Handel, da es zu mancherlei Zwecken benutzt wird. Das Dioxyd, welches meist natürlichen Quellen entstammt, wird nach Trocknung mittels Druckpumpen in die Bomben gepresst. Bei gewöhnlicher Temperatur (etwa 20°) beträgt der Verflüssigungsdruck, also auch der Druck des sich in den Bomben über der Flüssigkeit befindlichen gasförmigen Dioxyds, rund 60 Atmosphären.

Bindet man über das Ausflussrohr einer solchen Bombe einen Zeugsack (Fig. 47, S. 202) und lässt die Flüssigkeit ausströmen, so geht sie beim Austritt in die Atmosphäre wieder in den Gaszustand über: die

hierzu nötige Wärme wird der nachströmenden Flüssigkeit entzogen, welche demzufolge erstarrt. Der so entstehende „Kohlensäureschnee" bildet eine weisse Masse, welche zur Erzeugung tiefer Temperaturen verwendet wird. Rührt man sie mit Alkohol an, so erhält man einen Brei von der Temperatur — 79°. Es wird nämlich beim Übergang des festen Dioxyds in den Gaszustand der Umgebung Wärme entzogen.

Bringt man diesen Brei in ein Weinhold-Dewarsches Vakuumglas (Fig. 40), so lässt er sich lange Zeit darin aufbewahren und zur Kühlung eingestellter Gegenstände benutzen.

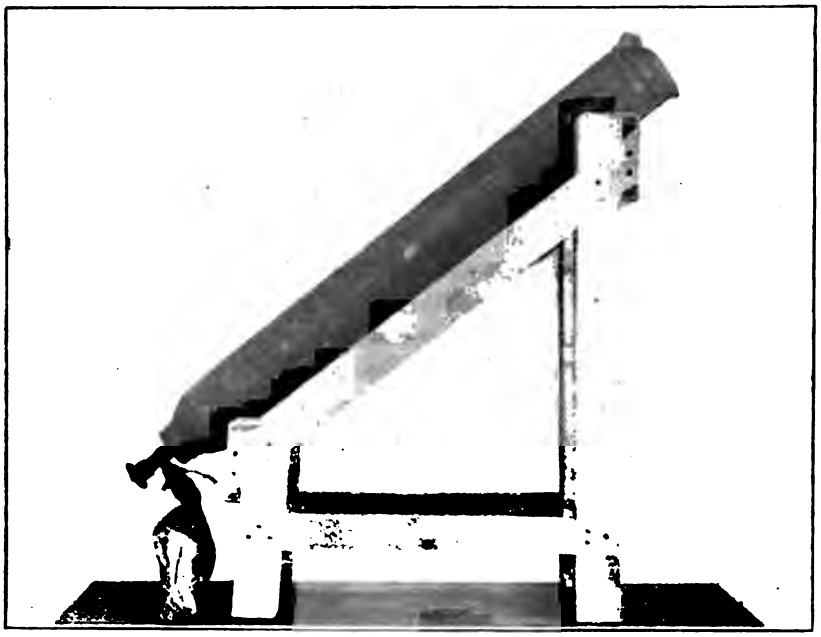


Fig. 47.

Bei der Vereinigung des Kohlenstoffs mit Sauerstoff zu Kohlendioxyd wird eine beträchtliche Wärmemenge entwickelt, und zwar pro 12 g Kohlenstoff, welche sich der Formel CO_2 entsprechend mit 32 g Sauerstoff zu 44 g Dioxyd verbinden, 97 650 Grammkalorien. Diese Zahl bezieht sich auf die Umsetzung von 12 g amorpher Kohle zu 44 g Dioxyd. Gleiche Gewichtsmengen der drei allotropen Formen des Kohlenstoffs entwickeln dabei, ihrem verschiedenen Energiegehalt entsprechend (S. 76), verschiedene Wärmemengen, so dass bei Angabe der betreffenden Wärmetönung stets zu erwähnen ist, auf welche der drei Modifikationen sie sich bezieht.

Die wässerige Lösung des Kohlendioxyds reagiert schwach sauer; die Säure, welche in dieser Lösung angenommen werden kann, und als deren Anhydrid demnach das Dioxyd zu betrachten ist, heisst Kohlensäure. Wir haben hier also einen der schwefligen Säure analogen Fall. Die Kohlensäure ist nicht beständig und zerfällt leicht in Kohlendioxyd und Wasser. Sie ist zweibasisch und besitzt einen wenig ausgesprochenen sauren Charakter.

Ihre Zusammensetzung liesse sich durch die Strukturformel

$$O=C\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix}$$

zum Ausdruck bringen.

In wässeriger Lösung kann sie die Ionen $H^{\cdot}$ und HCO_3', bzw. $H^{\cdot}H^{\cdot}$ und CO_3'' liefern, doch findet der Zerfall hauptsächlich in $H^{\cdot}$ und HCO_3' statt.

Die Salze der Kohlensäure nennt man Carbonate. Als zweibasische Säure vermag sie deren zwei Arten zu bilden, und zwar die sauren, wie z. B. das $NaHCO_3$, Natriumhydrocarbonat, saures kohlensaures Natrium, und die normalen, wie Na_2CO_3, Natriumcarbonat, welches auch Soda genannt wird.

Im allgemeinen sind die normalen Carbonate in Wasser sehr schwer löslich; die sauren Salze dagegen lösen sich leicht in diesem Medium. Nur die sog. Alkalimetalle, zu denen Kalium, Natrium und Lithium gerechnet werden, bilden leichtlösliche normale Carbonate. In wässeriger Lösung reagieren diese Salze ziemlich stark alkalisch. Es tritt hier nämlich Hydrolyse ein. Behandelt man die Carbonate mit Säuren, so zersetzen sie sich: es bildet sich Kohlensäure, H_2CO_3, aber da sie wenig beständig ist, zerfällt sie sofort in Kohlendioxyd und Wasser. Hierauf beruht die oben (S. 201) angegebene Verwendung des Marmors im Laboratorium zur Bereitung des Dioxyds. Marmor ist, wie erwähnt, das Calciumsalz der Kohlensäure, $CaCO_3$, und die erwähnte Zersetzung lässt sich folgenderweise ausdrücken:

$$CaCO_3 + 2\,HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O.$$

Bei der Besprechung der Eigenschaften der Luft wurde mitgeteilt, dass sich in derselben stets eine gewisse Menge Kohlendioxyd befindet (etwa 30 ccm pro 100 Liter Luft), und dass diese Menge nahezu konstant ist. Anderseits wiesen wir aber darauf hin, dass dem Luftmeer durch die Atmung der Lebewesen sowie durch viele andere Vorgänge, welche täglich auf der Erdoberfläche stattfinden (Verbrennung von Heizmitteln, vulkanische Erscheinungen), beständig ganz enorme Mengen

dieses Gases zugeführt werden. Beide Tatsachen können nur dann gleichzeitig richtig sein, wenn ein regelmässiger Verbrauch des Dioxyds stattfindet, der der enormen Neubildung des Gases das Gleichgewicht hält. Dieses ist nun tatsächlich der Fall: während die höheren Lebewesen bei der Atmung Sauerstoff aufnehmen und Kohlendioxyd abgeben, verbrauchen die Pflanzen und gewisse niedere Tiere (man denke z. B. an die Bildung der Muscheln gewisser Seetiere), sowie manche im Erdboden lebende Mikroorganismen Kohlendioxyd zu ihrer Ernährung. Sie entnehmen den zu ihrer Ernährung, bzw. ihrem Aufbau, nötigen Kohlenstoff dem Kohlendioxyd der Luft und geben dafür Sauerstoff an die Luft ab. Es erklärt sich also durch diese sog. Kohlendioxydassimilation, welche häufig mit dem weniger passenden Namen Kohlenstoffassimilation bezeichnet wird, und deren Kenntnis wir Jan Ingen-Housz (1779) verdanken, nicht allein das Konstantbleiben des Kohlendioxydgehalts des Luftmeeres, sondern auch die Tatsache, dass sich der Sauerstoffgehalt der Luft gleichfalls nicht merklich ändert, während doch dieses Gas in ganz riesenhaften Mengen fortwährend verbraucht wird.

Die Untersuchung hat nun ergeben, dass bei den Pflanzen nur die grünen Pflanzenteile diese Assimilation unter Sauerstoffabgabe zustandebringen. Die Hauptrolle kommt dabei dem sog. Blattgrün oder Chlorophyll zu, einer organischen Verbindung, welche sich in den Blättern befindet.

Folgender Versuch kann das soeben Mitgeteilte belegen: man bringt in einen grossen Kolben, welcher mit kohlendioxydhaltigem Wasser gefüllt ist, grüne Blätter und verschliesst den Kolben mittels eines Pfropfens, durch den ein Gasableitungsrohr führt. Das Ende dieses Rohres taucht man unter Wasser und stülpt ein gleichfalls mit Wasser gefülltes Gasmessrohr darüber. Setzt man nun den Kolben den Sonnenstrahlen aus, so entwickelt sich ein Gas, das sich in dem Gasmessrohr ansammelt. Untersucht man es durch Einbringen eines glimmenden Holzspans, so findet man, dass es Sauerstoff ist.

Nun haben wir früher gesehen, dass bei der Vereinigung des Kohlenstoffs mit Sauerstoff zu Dioxyd eine beträchtliche Wärmemenge frei wird, also muss umgekehrt für die bei der Assimilation verlaufende Spaltung des Dioxyds eine ebensogrosse Energiemenge erforderlich sein. Diese entstammt den auf die Pflanze einwirkenden Sonnenstrahlen, und zwar der Lichtenergie derselben. Ohne diese Energieart, d. h. im Dunkeln, kann demnach die Assimilation nicht stattfinden. Die einschlägigen Versuche haben ferner ergeben, dass bei der Assimilation in der Pflanze zunächst gewisse wasserstoff- und sauerstoffhaltige Kohlenstoffverbin-

dungen gebildet werden, die man unter dem Namen Kohlehydrate zusammenfasst. Speziell die Stärke ist eines der in der Pflanze in dieser Weise entstehenden Kohlehydrate. Folgender Versuch kann das Entstehen dieses Stoffes unter den geschilderten Verhältnissen beweisen.

Wird ein Pflanzenblatt für einige Zeit dem Tageslichte und damit der Assimilation entzogen, so verschwindet die darin vorhandene Stärke. Bedeckt man das so vorbehandelte Blatt mit einem Bogen schwarzen Papiers, aus welchem einige Buchstaben ausgeschnitten sind, und bringt das Ganze wieder ans Licht, so wird an den ausgeschnittenen Stellen durch die Energie der auftreffenden Lichtstrahlen die Assimilation wieder einsetzen, was an diesen Stellen zur Stärkebildung führen wird; dagegen werden die unter der Schablone befindlichen Teile des Blattes unverändert bleiben. Dass nun an den belichteten Stellen tatsächlich Stärkebildung stattgefunden hat, lässt sich folgendermassen nachweisen: man entzieht dem Blatte das Blattgrün, indem man es mit Alkohol behandelt; das Chlorophyll löst sich darin auf. Taucht man jetzt das entfärbte Blatt in eine Jodlösung, so erscheinen die Buchstaben der Schablone blau auf hellem Grunde (Fig. 48, S. 206), ein Beweis, dass an den bestrahlten Stellen Stärke vorhanden war, welche mit Jod die bekannte Blaufärbung hervorruft (S. 114).

Überblicken wir nochmals die verschiedenen Stadien, welche der Kohlenstoff durchläuft, und beachten dabei, dass die Pflanzen den höheren Tieren als Nahrungsmittel dienen, so ergibt sich, dass es sich hier um einen Kreislauf handelt, welcher sich schematisch auf folgende Weise darstellen lässt:

CO_2 der Luft → wird von den Pflanzen aufgenommen
↑ ↓
CO_2 wird von den Lebewesen abgegeben ← diese dienen der Tierwelt zur Nahrung.

Die Tatsache, dass die meisten Carbonate in Wasser schwer löslich sind, wird sowohl zum Nachweis wie zur quantitativen Bestimmung der Kohlensäure, bzw. des Dioxyds, benutzt. Handelt es sich um den qualitativen Nachweis, so giesst man in die zu untersuchende Lösung eine Lösung von Kalkwasser, d. i. eine wässerige Lösung von Kalk, $Ca(OH)_2$. Es bildet sich dann, falls CO_3'' Ion zugegen ist, schwerlösliches, weisses Calciumcarbonat, $CaCO_3$, welches sich als Pulver zu Boden setzt. Hierbei setzen wir jedoch voraus, dass andere Stoffe, welche mit Kalkwasser eine weisse Fällung geben, nicht zugegen sind. Zur quantitativen Bestimmung mittels Kalkwassers kann man einen Teil desselben vorher mit einer Säure titrieren, zu einem andern Teil die das Carbonation enthaltende Lösung zusetzen und den gebildeten Niederschlag sich absetzen lassen.

Bestimmt man nun aufs neue in der von dem Niederschlag getrennten Lösung den Gehalt an $Ca(OH)_2$, so lässt sich die Menge der vorhanden gewesenen Kohlensäure leicht berechnen.

Sollen in Gasgemischen geringe Mengen freien Dioxyds bestimmt werden, so treibt man ein bestimmtes Volumen, z. B. 100 ccm, des Ge-

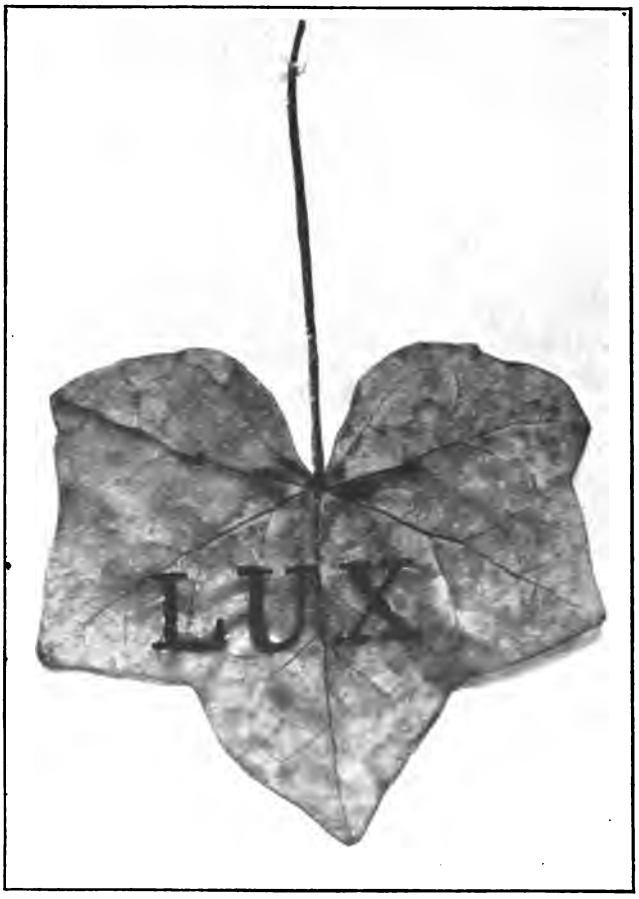


Fig. 48.

misches aus einer Messröhre (Gasbürette) in eine konzentrierte wässerige Kaliumhydroxydlösung. Das Dioxyd wird davon unter Bildung von Kaliumcarbonat, welches gelöst bleibt, aufgenommen. Bringt man das Gemisch dann wieder in die Messröhre zurück und liest das übriggebliebene Volumen ab, so kennt man sofort den Dioxydgehalt des Gemisches in Prozenten; dabei geht man allerdings von der Voraussetzung aus, dass sich in dem betreffenden Gemisch nicht auch andere Gase

befinden, wie z. B. SO_2, welche gleichfalls von Kaliumhydroxydlösung aufgenommen werden. Zur Ausführung benutzt man passend den nebenstehend abgebildeten Apparat (Fig. 49), welcher dem bei der Sauerstoffbestimmung mittels Phosphor verwendeten nachgebildet ist.

Wir erwähnten vorhin, dass unser Organismus beim Atmen Kohlendioxyd abgibt; wir haben somit in der Bestimmung dieses Gases in der Luft von Wohnräumen eine Kontrolle über die richtige Ventilierung derselben. Sobald der Kohlensäuregehalt der vorhandenen Luft einen gewissen Betrag überschreitet, ist dies ein Anzeichen dafür, dass in dem betreffenden Raume für ausgiebigere Erneuerung der Luft gesorgt werden muss.

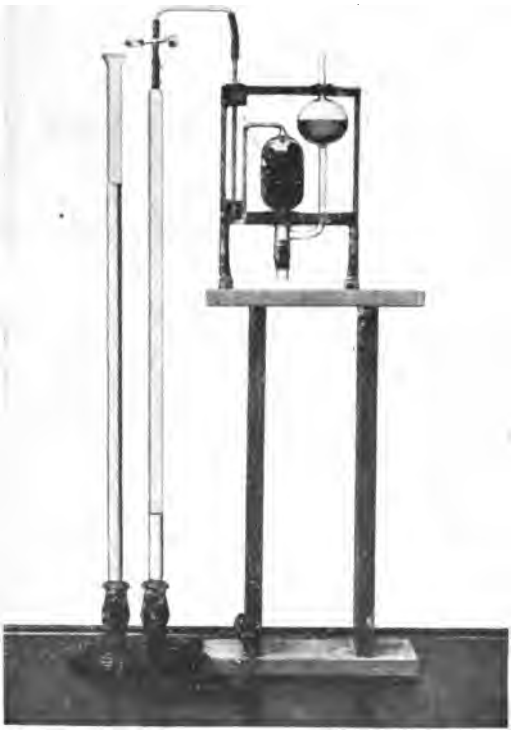


Fig. 49.

Zu solchen Analysen bringt man in den betreffenden Raum eine genau 1 Liter fassende, mit kohlendioxydfreiem Wasser gefüllte Flasche. Entleert man sie, so füllt sie sich mit der Luft des Raumes. Man setzt dann einen doppeltdurchbohrten Kautschukpfropfen darauf, dessen eine Öffnung den unteren Teil einer kleinen, eine geeignete, titrierte Säurelösung enthaltende Bürette durchlässt, während die andere mittels eines Glasstabes verschlossen ist. Man lüftet diesen und lässt aus einer Pipette 10 ccm einer vorher titrierten Calciumhydroxydlösung in die Flasche fliessen. Schüttelt man diese nun während einiger Zeit heftig durch, so wird das darin vorhandene Kohlendioxyd in der oben beschriebenen Weise zu Carbonat gebunden. Mit der aufgesetzten Bürette lässt sich das ungebunden zurückgebliebene Kalkwasser zurücktitrieren; daraus berechnet man die Menge CO_2, welche in einem Liter der betreffenden Luft vorhanden war.

Von den Anwendungen der Kohlensäure (besser des Dioxyds) nennen wir hier die Darstellung moussierender Getränke, wie Limonaden und Sodawasser, sowie seine Verwendung beim Bierausschank. Es handelt sich in diesen Fällen darum, den betreffenden Getränken einen angenehmen, prickelnden Geschmack zu erteilen. Auch in der Therapie kommt das Gas zur Verwendung. Schliesslich sei noch an seine Benutzung zur Erzeugung tiefer Temperaturen erinnert, sei es, dass man es im verflüssigten Zustande direkt als Kühlmittel anwendet, sei es, dass man es in Kältemaschinen verwendet, ähnlich wie flüssiges Ammoniak.

Als zweite Sauerstoffverbindung des Kohlenstoffs nannten wir bereits das

Kohlenoxyd, CO,

welches in der Natur in den von einigen Vulkanen ausgestossenen Gasmassen vorkommt. Obwohl es schon früher bekannt war, wurde seine Beziehung zum Kohlendioxyd doch erst 1796 von Priestley erkannt.

Von den prinzipiell möglichen Darstellungsweisen seien hier nur die Oxydation (Verbrennung) der Kohle unter ungenügendem Luftzutritt, z. B. bei der trockenen Destillation der Steinkohle, genannt, ferner die Reduktion des Dioxyds durch Kohle ($CO_2 + C = 2\,CO$), sowie die Zersetzung des Wasserdampfes mittels glühender Kohlen. Auf diese letzte Herstellungsart werden wir sogleich näher eingehen.

Im Laboratorium stellt man sich das reine Gas her durch Zersetzung der Ameisensäure durch konzentrierte Schwefelsäure. Die Ameisensäure ist eine Kohlenstoffverbindung, welche ausser Kohlenstoff noch Wasserstoff und Sauerstoff enthält, und welcher die Formel H_2CO_2 zukommt. Schwefelsäure entzieht ihr Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnis, in welchem dieselben Wasser bilden:

$$H_2CO_2 - H_2O = CO.$$

Die Darstellung des Kohlenoxyds findet zweckmässig in dem in Fig. 50 (S. 209) abgebildeten Apparate statt. Die Ameisensäure befindet sich in einem Gasentwicklungskolben; die Schwefelsäure tropft aus einem Hahntrichter (Scheidetrichter) in den Kolben. Dem entwickelten Gase, welches leicht durch schwaches Erwärmen ausgetrieben wird, werden durch Einleiten in eine Natriumhydroxydlösung eventuell übergespritzte Spuren Säure entzogen; sodann wird es in einem Gasometer über Wasser aufgefangen.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Kohlenoxyd ein farbloses und geruchloses Gas, welches in hohem Masse giftig ist.

In Wasser löst es sich nur wenig (bei 0° 35 ccm, bei 15° 25 ccm pro Liter Wasser) und folgt dem Henryschen Gesetze.

Wird es unter Atmosphärendruck abgekühlt, so verflüssigt es sich bei —190°; unter 100 mm Druck und bei —199° erstarrt es zu einer weissen Masse, dem Kohlenoxydschnee.

An der Luft oder in Sauerstoff verbrennt das Kohlenoxyd mit blauer Flamme zu Kohlendioxyd; diese blaue Flamme sieht man auch oft beim Verbrennen der Kohlen in unseren Öfen, ein Beweis, dass

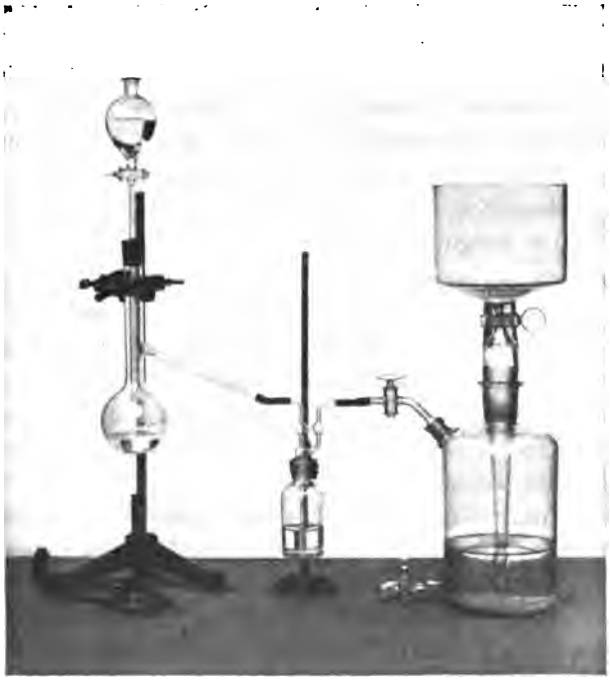


Fig. 50.

dort Kohlenoxyd entstanden ist. Es bildet sich darin durch Reduktion des Dioxyds. In den unteren, direkt auf dem Rost liegenden Schichten der Kohlen, wo die Luft reichlich Zutritt findet, verbrennen sie ausschliesslich zu CO_2. In den oberen Schichten aber wirken die glühenden Kohlen auf das sie durchstreichende Dioxyd ein und reduzieren es zu Kohlenoxyd. Gelangt dieses in die oberste Schicht, wo die Luft von aussen her wieder reichlich Zutritt hat, so verbrennt es dort mit blauer Flamme zu CO_2.

Bekanntlich kommen ziemlich häufig Vergiftungen durch sog. Kohlendämpfe vor, nämlich wenn nicht für genügende Ableitung der

Verbrennungsprodukte aus den Öfen Sorge getragen wird. Aber auch infolge mangelhaften Schlusses von Gashähnen, also infolge Ausströmens von Leuchtgas, treten solche Vergiftungen ein. Die Giftwirkung rührt in beiden Fällen vom Kohlenoxyd her; Leuchtgas enthält davon einen recht hohen Prozentsatz, 6 bis 18%. Es hat sich herausgestellt, dass schon die Gegenwart von 50 ccm Kohlenoxyd pro 100 Liter Luft für den Menschen gesundheitsschädliche Folgen haben kann, während längeres Einatmen solcher Gemische den Tod herbeiführt.

Die Giftwirkung auf den Organismus ist dadurch zu erklären, dass das Kohlenoxyd sich mit dem Farbstoff des Blutes, dem Hämoglobin, zu einer ziemlich beständigen Verbindung umsetzt. Dieser Farbstoff nimmt unter normalen Verhältnissen den ihm von den Lungen zugeführten, eingeatmeten Sauerstoff auf. Nach dem Eintreten des Kohlenoxyds in das Hämoglobin wird nun der Sauerstoff nicht mehr aufgenommen, und demzufolge treten Erstickungserscheinungen ein. Als Gegengift wird der vergifteten Person reiner Sauerstoff zugeführt, am besten unter den nötigen Kautelen aus einer Bombe.

Das Kohlenoxyd wirkt infolge seiner Fähigkeit, sich mit Sauerstoff zu verbinden, als Reduktionsmittel. Die Oxydation zu Kohlendioxyd tritt aber beim absolut trockenen Gase nicht ein, und wir stehen hier wiederum einer Wirkung gegenüber, deren wir schon zahlreiche Fälle kennen gelernt haben. Kohlenoxyd ist nicht imstande, selbst die Verbrennung zu unterhalten.

Zur Erkennung des Kohlenoxyds sind verschiedene Reaktionen bekannt, von welchen hier besonders diejenige genannt werden soll, welche bei medizinisch-forensischen Untersuchungen häufig Verwendung findet. Bildet man von dem Blutfarbstoff, nachdem ihm Spuren Kohlenoxyd zugesetzt worden sind, das Absorptionsspektrum, so treten darin zwei charakteristische Bänder hervor, welche bestehen bleiben, wenn man der untersuchten Lösung ein Reduktionsmittel, z. B. Na_2S, zusetzt. Auch die Sauerstoffverbindung des Blutfarbstoffs zeigt ähnliche Streifen: diese verschwinden aber auf Zusatz des genannten sauerstoffbindenden Mittels.

Das Kohlenoxyd spielt eine bedeutende Rolle in der Metallurgie, wo es, wie wir später sehen werden, bei der Gewinnung der Metalle aus ihren Sauerstoffverbindungen verwendet wird. Ausserdem aber wird in neuerer Zeit ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff, welches den Namen „Wassergas“ führt, im Grossen hergestellt, um es zu Heiz- und Beleuchtungszwecken zu benutzen. Der Name Wassergas hängt mit der Tatsache zusammen, dass zur Darstellung dieses Gases Wasserdampf benutzt wird. Kommt dieser mit glühenden Kohlen in Berüh-

rung, so bilden sich unter bestimmten Verhältnissen, auf welche hier nicht näher eingegangen werden kann, Kohlenoxyd und Wasserstoff:

$$C + H_2O = CO + H_2.$$

Der Wert des Wassergases als Heizmaterial ist auf die grosse Wärmeentwicklung bei seiner Verbrennung (Bildung von Kohlendioxyd und Wasser) zurückzuführen.

Wie sich bei der Behandlung der Wasserstoffverbindungen des Kohlenstoffs ergeben wird, ist ein Atom dieses Elementes imstande, vier Atome Wasserstoff zu binden; Kohlenstoff ist mithin ein vierwertiges Element. Da der Sauerstoff vorwiegend zweiwertig ist, im Kohlenoxyd aber, wie seine Analyse lehrt, neben einem Atom Kohlenstoff nur ein Atom Sauerstoff zugegen ist, so dass wir dem Kohlenoxyd die Strukturformel $=C=O$ geben müssen, stehen wir hier dem Ausnahmefall gegenüber, dass der Kohlenstoff seine Bindekraft nicht völlig ausnutzt, ungesättigt bleibt.

Wie viele ungesättigte Verbindungen, deren die organische Chemie eine grosse Zahl kennt, nimmt das Kohlenoxyd leicht Chlor oder andere Elemente auf: die zwei freien Bindungen des Kohlenstoffs sättigen sich z. B. mit Chlor, addieren es, und es entsteht ein neuer Stoff:

$$\begin{array}{l} Cl \\ | \\ C=O, \\ | \\ Cl \end{array}$$ das **Kohlenoxychlorid**, $COCl_2$,

auch Carbonylchlorid genannt, da man der Gruppe $C=O$ den Namen Carbonyl gegeben hat. Es wurde 1813 von Davy entdeckt und entsteht, wenn man ein Gemisch aus gleichen Volumina Kohlenoxyd und Chlor dem Sonnenlichte aussetzt oder es über Tierkohle leitet. In beiden Fällen wird die Umsetzungsgeschwindigkeit erhöht. Da das Licht bei der erstgenannten Bildung dieses Stoffes eine Rolle spielt (es wirkt hier katalytisch beschleunigend), nennt man ihn auch „Phosgen".

Phosgen ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas, welches die Augen und Bronchien stark angreift. Es lässt sich durch Abkühlung leicht in eine Flüssigkeit verwandeln, welche unter Atmosphärendruck bei etwa 8° siedet.

Denken wir uns in der Formel des $COCl_2$ die beiden Chloratome durch Hydroxyl ersetzt, so entsteht:

$$\begin{array}{l} OH \\ | \\ C=O, \\ | \\ OH \end{array}$$

d. i. Kohlensäure. Wir können also umgekehrt das Kohlenoxychlorid als das Chlorid der Kohlensäure betrachten. Dementsprechend bildet sich Kohlensäure, neben Chlorwasserstoff, wenn Phosgen mit Wasser behandelt wird.

Interessant und für die Praxis wichtig ist die Bildung des Kohlenoxychlorids aus Chloroform, einem organischen Stoff, welcher bekanntlich als Anästhetikum in der Medizin ausgedehnte Anwendung findet. Die Formel dieses Stoffes ist $CHCl_3$. Unter der Einwirkung des Luftsauerstoffs erleidet Chloroform im Licht eine allmähliche Zersetzung, indem sich neben freiem Chlor und Salzsäure auch Phosgen bildet. Dieser Vorgang wird durch Zusatz von etwas Alkohol katalytisch verlangsamt: darum setzt man den in der Medizin gebräuchlichen Chloroformpräparaten etwa 1% Alkohol zu, um sie haltbarer zu machen. Der beschriebene Zerfall findet schnell statt, wenn Chloroformdämpfe, mit Luft gemischt, erhitzt werden. So bildet sich in durch Gaslicht erleuchteten Räumen Phosgen und Salzsäure, wenn dort Chloroform bei chirurgischen Operationen verwendet wird. Es ist demnach die Gasbeleuchtung in solchen Räumen durch elektrisches Licht zu ersetzen.

Sechzehnte Vorlesung.

Aus der ausserordentlich grossen Zahl der Wasserstoffverbindungen des Kohlenstoffs, mit deren Behandlung sich die organische Chemie befasst, wollen wir hier nur einige wenige besprechen, und zwar das Methan, das Äthylen, sowie das Acetylen. Das

Methan, CH_4,

trägt auch den Namen Sumpfgas oder Grubengas. Trotzdem bereits Plinius (1. Jahrhundert n. Chr. Geburt) einige diesem Gase eigentümliche Erscheinungen erwähnte, kennen wir es erst durch Volta (1777) näher. In der Natur findet es sich als Bestandteil vieler natürlicher Gasquellen: die seit alten Zeiten brennenden heiligen Feuer von Baku in Kaukasien werden durch das Entweichen von Methan, dem andere Gase beigemischt sind, unterhalten. In den Höhlen der Steinkohlenflöze ist ein Gas eingeschlossen, das 80 bis 90 % Methan enthält: es ist daher stets der Grubenluft beigemischt und führt aus diesem Grunde den Namen Grubengas. Mit Kohlendioxyd und Stickstoff gemengt, bildet es ferner das aus dem Bodenschlamm von Sümpfen und Teichen aufsteigende Gas. Seine Entstehung darin verdankt es der Fäulnis organischer Stoffe. Auch in den Darmgasen des Menschen kommt es vor, nach Genuss von Hülsenfrüchten sogar bis zu 56 %.

Bei der trockenen Destillation sehr vieler organischer Stoffe entsteht gleichfalls Methan; so bildet es einen Hauptbestandteil des Leuchtgases, welches ja durch trockene Destillation der Steinkohlen entsteht (S. 194).

Da nach dem Obigen der Atmosphäre fortwährend nicht unbeträchtliche Mengen Methan zugeführt werden, erhebt sich von selbst die Frage, weshalb dieses Gas sich nicht auch in nachweisbaren Mengen darin vorfindet. Es hat sich ergeben, dass im Boden gewisse niedere Organismen vorkommen, welche den Kohlenstoff des Methans teilweise zum Aufbau ihres Körpers verbrauchen, während ein anderer Teil des dem Methan entstammenden Kohlenstoffs von diesen Lebewesen als Kohlendioxyd abgegeben wird.

Zur Darstellung des Methans kann man eine Verbindung des Kohlenstoffs mit Aluminium benutzen, welche durch Erhitzen eines Gemisches dieser Elemente im elektrischen Ofen entsteht, und welcher die Formel C_3Al_4 zukommt. Wird diese Verbindung, welche Aluminiumcarbid genannt wird, unter Erwärmen mit Wasser zusammengebracht, so zersetzt sie sich nach der Gleichung:

$$C_3Al_4 + 12\,H_2O = 3\,CH_4 + 4\,Al(OH)_3.$$

Es entstehen Methan und Aluminiumhydroxyd, eine Base, die wir später noch näher kennen lernen werden.

Aus dem Vorangehenden ergibt sich schon, dass das Methan bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas ist. Es ist farblos und besitzt weder Geschmack, noch Geruch. Wird es bei -11^0 auf 180 Atmosphären komprimiert, so verflüssigt es sich zu einer farblosen, durchsichtigen Flüssigkeit. Sinkt der Druck auf 80 mm, die Temperatur auf -186^0, so erstarrt es. In Wasser ist es wenig löslich und folgt dem Henryschen Gesetze. Es brennt mit schwach leuchtender Flamme und bildet, mit Sauerstoff oder Luft gemischt, ein explosives Gemenge. In den Kohlengruben führt die Entzündung solcher Gemische häufig zu furchtbaren Explosionen (sog. schlagende Wetter). Die Verbrennung verläuft nach der Gleichung:

$$CH_4 + 2\,O_2 = CO_2 + 2\,H_2O.$$

Demnach braucht 1 Raumteil CH_4 zu seiner Verbrennung 2 Raumteile Sauerstoff oder $5 \times 2 = 10$ Raumteile Luft. Gemische, welche weniger als 6 oder mehr als 14 Raumteile Luft auf einen Raumteil Methan enthalten, sind nicht explosiv. Bringt man in ein solches Gemisch eine Flamme, so kann sich die Verbrennung darin nicht fortpflanzen, auch wenn an einer Stelle Entzündung stattgefunden hat. Die Erklärung dieser Erscheinung ergibt sich ohne weiteres aus unserer Auseinandersetzung der Vorgänge, welche bei der Explosion des Knallgases stattfinden (S. 58). Hierbei ist noch zu bemerken, dass durch Zusatz eines Gases zu einem explosiven Gemisch die bei der Verbrennung des Gemisches an einem bestimmten Punkt, etwa durch Berührung mit einer Flamme, erzeugte Temperatur so weit herabgesetzt werden kann, dass die entwickelte Wärme nicht ausreicht, um angrenzende Schichten auf eine Temperatur zu erhitzen, bei welcher die Umsetzung mit grosser Geschwindigkeit stattfindet. Dann kann sich die Verbrennung, bzw. die Explosion, nicht weiter fortpflanzen. Man kann dieses auch erreichen, wenn man durch einen Kunstgriff für örtliche Abkühlung des explosiven Gemisches Sorge trägt. Einen solchen Kunstgriff benutzte Davy

bei der Konstruktion seiner sog. Sicherheitslampe (Fig. 51), welche die Grubenarbeiter gegen die Explosion des in den Gruben oft vorhandenen Methan-Luftgemisches schützen soll. Zu diesem Zwecke wird die Flamme einer Öllampe durch eine auf allen Seiten geschlossene Hülle aus Metalldrahtgewebe umgeben. Befindet sich ein explosives Gemisch ausserhalb des Metallgewebes, so tritt es durch die Maschen desselben in die Lampe und explodiert innerhalb des Gewebes, sobald es mit der Flamme in Berührung kommt. Die Verbrennung kann sich aber nicht durch die Metallumhüllung hindurch nach aussen hin fortpflanzen, da die dünnen Metalldrähte dem brennenden Gemisch so viel Wärme entziehen, dass es stark abgekühlt wird, und seine Temperatur nicht mehr ausreicht, um auch das sich ausserhalb des Gewebes befindliche explosive Gasgemisch zur Verbrennung, bzw. zur Explosion zu bringen.

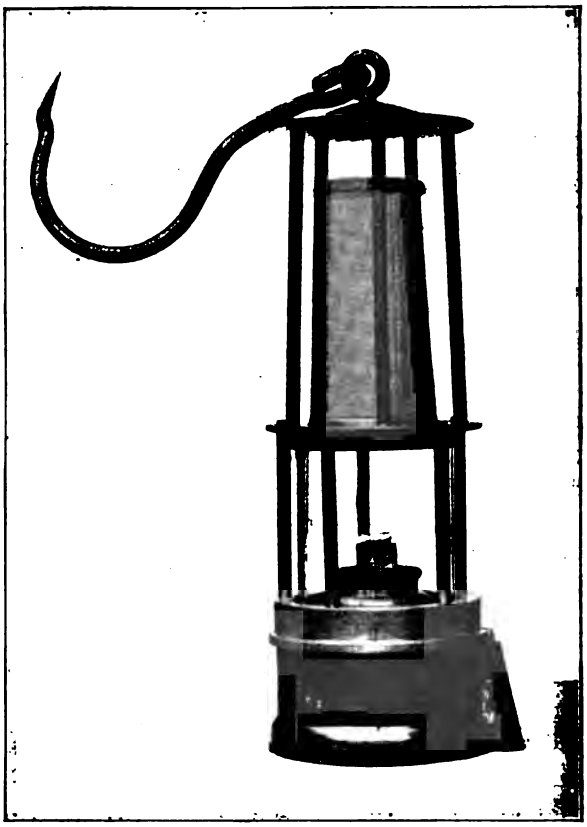


Fig. 51.

Wird Methan der Einwirkung von Chlor im zerstreuten Tageslichte ausgesetzt, so entstehen Chlorwasserstoff und eine Reihe von Verbindungen, deren Zusammensetzung von der Dauer der Einwirkung des Chlors abhängt. Während das ungesättigte Kohlenoxyd ohne weiteres Chloratome addierte (S. 211), kann das Methan, seinem gesättigten Charakter entsprechend, dies nicht: es findet hier vielmehr Ersetzung eines oder mehrerer Wasserstoffatome des Methans durch das Halogen statt.

Eine der wichtigsten hierbei entstehenden Verbindungen ist das

Chloroform, $CHCl_3$,

eine Flüssigkeit von süsslichem Geruch, welche 1831 gleichzeitig von Liebig und von Soubeiran entdeckt, 1847 von Simpson als Anästhetikum in die Medizin eingeführt wurde. Zur Darstellung im Grossen kann das genannte Verfahren indes nicht dienen, doch können wir hier nicht näher darauf eingehen. Der

Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4,

welchen wir als Methan auffassen können, in welchem sämtliche Wasserstoffatome durch Chloratome ersetzt sind, ist eine farblose Flüssigkeit von chloroformähnlichem Geruch. Er ist ein vorzügliches Lösungsmittel für Fette, Jod u. s. w.

Die dem Chloroform entsprechende Jodverbindung, das

Jodoform, CHJ_3,

welche 1822 von Serullas entdeckt wurde, wird bekanntlich als Antiseptikum in der Medizin benutzt. Es bildet einen in zitronengelben Täfelchen kristallisierenden Stoff von eigentümlichem Geruch.

Über das

Äthylen, C_2H_4,

dem man die Strukturformel:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}$$

beigelegt hat, sei hier nur Folgendes mitgeteilt: Diese Verbindung wurde 1795 von Deiman, Paets van Troostwijk, Bondt und Lauwerenburgh entdeckt und wird infolge ihrer Fähigkeit, mit Chlor oder Brom gewisse ölige, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeiten zu bilden, ölbildendes Gas genannt. Auf die verschiedenen Methoden, welche zu ihrer Darstellung dienen können, und welche in der organischen Chemie ausführlich behandelt werden, wollen wir hier nicht näher eingehen. Nur sei bemerkt, dass eine Verbindung des Kohlenstoffs mit dem Metall Uran, das Urancarbid, Ur_2C_3, in Berührung mit Wasser, neben Wasserstoff und Methan auch Äthylen liefert, während sich ausserdem noch eine gewisse Menge des sogleich zu besprechenden Acetylens bildet.

Von den Eigenschaften des Äthylens sei hervorgehoben, dass es ein farbloses, leicht entzündliches Gas von nicht unangenehmem Geruche ist, welches mit stark leuchtender Flamme verbrennt.

Da es bei der trockenen Destillation der Steinkohlen entsteht, bildet es einen Bestandteil des Leuchtgases, und dieses verdankt denn auch seine Leuchtkraft hauptsächlich dem darin vorhandenen Äthylen. Wir kommen auf die Erklärung hiervon sogleich näher zurück.

Was die hier zu besprechenden Wasserstoffverbindungen des Kohlenstoffs betrifft, so haben wir uns schliesslich noch etwas eingehender mit dem

Acetylen, C_2H_2,

zu befassen, welches in neuerer Zeit in der Beleuchtungstechnik in Anwendung kommt.

Diese Verbindung wurde zwar bereits 1836 von E. Davy beobachtet, ihre eigentliche Charakterisierung verdanken wir jedoch Berthelot (1859). Zu ihrer Darstellung lässt man Wasser auf Calciumcarbid, CaC_2, einwirken. Diese Verbindung, welche im elektrischen Ofen durch Erhitzen eines Gemenges von Kalk und Kohlenstoff entsteht, reagiert mit Wasser nach der Gleichung:

$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2.$$

Da das technische Carbid nicht rein ist, enthält das daraus entwickelte Acetylen verschiedene andere Gase.

Auch durch direkte Vereinigung der Elemente lässt sich Acetylen darstellen: wird in einem Glasballon zwischen zwei Kohlenstäben ein elektrischer Lichtbogen zustande gebracht, und gleichzeitig ein Wasserstoffstrom durch den Ballon geleitet, so verbindet sich der Kohlenstoff mit dem Wasserstoff zu Acetylen. Hierbei ist zu bemerken, dass die Vereinigung der Elemente unter Wärmeabsorption verläuft, dass Acetylen demnach eine endotherme Verbindung ist. Wir können die Tatsache durch folgende Gleichung zum Ausdruck bringen:

$$C_2 + H_2 = C_2H_2 - 58100 \text{ kal.}$$

Bei gewöhnlicher Temperatur bildet Acetylen ein Gas; es ist farblos und besitzt einen unangenehmen, lauchartigen, durchdringenden Geruch. Es folgt dem Henryschen Gesetze; bei 15° löst 1 Raumteil Wasser etwa 1 Raumteil des Gases, bei 0° dagegen etwa 1·7 Raumteile. An der Luft verbrennt es mit stark russender Flamme; diese Tatsache ist dem hohen Kohlenstoffgehalt des Gases (92·2 %) zuzuschreiben. Wird nicht für sehr reichlichen Luftzutritt Sorge getragen, so findet der Kohlenstoff nicht genug Sauerstoff zur Bildung von Kohlenstoffdioxyd und bleibt unverbrannt; dabei setzt er sich als fein verteilter Kohlenstoff ab, d. i. als Russ. Die „Acetylenbrenner", welche Ihnen aus den Fahrrad-

laternen bekannt sein dürften, sind daher so eingerichtet, dass die Flamme stets reichliche Luftzufuhr erhält.

Die Erklärung der grossen Leuchtkraft der Acetylenflamme, welcher das Gas seine technische Verwendung verdankt, liefert die bereits oben genannte Tatsache, dass Acetylen eine endotherme Verbindung ist. Seinen Verbrennungsprozess können wir uns in zwei Vorgänge zerlegt denken: 1. Das Acetylen spaltet sich in seine Elemente, Kohlenstoff und Wasserstoff. 2. Die Elemente verbrennen zu Kohlendioxyd bzw. Wasser.

Nach dem früher erörterten Gesetz von Hess (S. 59) ist diese Auflösung des Verbrennungsprozesses in zwei Vorgänge statthaft, da ja nur der Anfangs- und der Endzustand des Systems massgebend sind für die Wärmemenge, welche in Summa entwickelt wird, nicht aber die durchlaufenen Zwischenstadien.

Da bei der Bildung des Acetylens pro Molekel 58100 kal. gebunden werden, muss die gleiche Wärmemenge beim Zerfall, d. h. also im ersten Teil des skizzierten Vorganges, wieder frei werden. Dieser Wärmemenge sind die Verbrennungswärmen des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs zuzuzählen, welche beide positiv sind. Demzufolge ist die Flammentemperatur sehr hoch, so dass der bei der Zersetzung entstehende Kohlenstoff zur Weissglut erhitzt wird, wobei er das bekannte helle Licht ausstrahlt.

In gasförmigem Acetylen, welches unter hohem Druck steht, sowie in verflüssigtem Acetylen pflanzt sich eine einmal eingeleitete Zersetzung durch die ganze Masse fort. Diese Erscheinung hat bereits zu grossen Explosionen Anlass gegeben.

Nachdem wir nunmehr die Gase einzeln kennen gelernt haben, welche die Bestandteile des Leuchtgases bilden, wollen wir noch einen Augenblick bei der Darstellung dieses Produktes der trockenen Destillation der Steinkohlen verweilen.

Werden Steinkohlen der trockenen Destillation unterworfen (man benutzt dazu röhrenförmige Behälter, Retorten, welche in einem Kohlenfeuer erhitzt werden), so entwickeln sich ausser den Gasen, deren Herstellung man bezweckt, eine Anzahl flüchtiger Produkte; sie entweichen, während als fester Rückstand die sog. Koks zurückbleiben. Diese werden weiter als Brennmaterial benutzt. Die flüchtigen Produkte werden in eine Vorlage geleitet. Hier kondensiert sich ein Teil der Dämpfe zu dem schwarzen, sirupartigen Gasteer, einem komplizierten Gemisch aus flüssigen und festen Verbindungen von Wasserstoff, Kohlenstoff, Sauerstoff usw., welches in anderen Industriezweigen (Teerfarbenfabrikation) weitere Verwendung findet.

Weiter liefern die Dämpfe ein Gemisch, welches infolge des Schwefel- und Stickstoffgehalts der Steinkohlen noch SO_2, H_2, S, NH_3, sowie einige später zu besprechende Cyanverbindungen enthält. Es wird durch Wasser enthaltende Waschapparate geleitet, wo sich die Gase lösen und das sog. Gaswasser bilden, welches auf Ammoniak verarbeitet wird. Die Schwefel- und Cyanverbindungen, welche nicht zurückgehalten wurden, werden in dem nächsten Apparat festgehalten, welchen das Gas durchströmt. Dieser Apparat besteht aus Kasten, welche mit einem Gemisch von Sägespänen und gewissen Eisenverbindungen angefüllt sind. Schliesslich wird das gereinigte Leuchtgas in grossen Gasometern angesammelt und von dort aus in die Leitungen gepresst.

Die Zusammensetzung des Leuchtgases hängt aufs engste mit der Zusammensetzung der benutzten Kohlen zusammen. Als ein Beispiel sei hier die folgende Zusammensetzung angeführt:

Namen der Gase	Volumenprozente
Wasserstoff	46·3
Methan	37·5
Kohlenoxyd	11·2
Sog. schwere Kohlenwasserstoffe (C_2H_4)	3·2
Kohlendioxyd	0·8
Stickstoff	1·0

Das Leuchtgas verdankt seine Leuchtkraft den sog. schweren Kohlenwasserstoffen, und zwar, wie bereits oben mitgeteilt wurde, hauptsächlich dem Äthylen. Da es häufig zu Heizzwecken oder zum Betrieb von Gasmotoren benutzt wird und in diesen Fällen mehr seine Heizwirkung als seine Leuchtkraft in Betracht kommt, wird häufig ein gar nicht oder aber nur wenig leuchtendes Gas hergestellt, welches man, je nach der beabsichtigten Verwendung, als solches benutzt, oder dem man auf künstlichem Wege eine gewisse Leuchtkraft erteilt.

Dies geschieht, indem man es durch einen Behälter strömen lässt, welcher flüssige, leicht flüchtige Kohlenwassertoffe, z. B. Benzol, enthält (sog. Carburierung des Gases). Es wird hierbei dem Gase ein gewisser Betrag des Dampfes des betreffenden Kohlenwasserstoffs beigemischt, und dieser erteilt dem nicht leuchtenden Gase Leuchtkraft.

Im Bunsenbrenner, einem Brenner, welcher vielfach zu Heizzwecken im Gebrauch ist (Fig. 52, S. 220), gilt es umgekehrt, gewöhnliches, leuchtendes Leuchtgas in Gas von möglichst grosser Heizwirkung zu verwandeln, ausserdem aber, einer Russabscheidung vorzubeugen. Diese tritt in jeder leuchtenden Gasflamme ein, wenn man einen kalten Gegen-

stand hineinhält. Die Russabscheidung tritt ein, weil die Flammentemperatur örtlich so weit herabgesetzt wird, dass der bei der Verbrennung des Gases sich bildende Kohlenstoff sich nicht mit dem Sauerstoff der Luft zu verbinden vermag.

Die Einrichtung des Bunsenbrenners besteht darin, dass das Leuchtgas zunächst aus einer Hülse strömt, die in eine feine Spitze endigt, sodann durch ein weites, die Hülse umgebendes Rohr. Dieses trägt an seinem unteren Ende einige Löcher. Infolge der Saugwirkung des ausströmenden Gases tritt Luft durch die Löcher von aussen her in das Mantelrohr, und zwar etwa der fünfte Teil der zur Verbrennung nötigen Luft. An der oberen Mündung des Brenners entzündet man mithin ein Gemisch von Luft und Leuchtgas, und es verbrennt mit entleuchteter Flamme. Sie besteht aus einem bläulichen, zugespitzten Kegel von beständiger Form, der einen ähnlich gestalteten, nur dunkler gefärbten Kegel wie ein Mantel umgibt. Dieser innere Mantel enthält das noch unveränderte Gemisch von Leuchtgas und Luft. Im äusseren werden die schweren Kohlenwasserstoffe des Leuchtgases in Wasserstoff (bzw. Methan) und Kohlenstoff zersetzt. Letzterer aber wird durch die beigemischte Luft sofort zu Kohlenoxyd oxydiert. Dementsprechend besteht der Mantelraum aus einem glühenden Gemisch von Wasserstoff, Methan, Kohlenoxyd und Stickstoff, von denen die ersten drei am Saum der Flamme vollständig zu Kohlendioxyd und Wasserdampf verbrennen. Eine Russabscheidung kann also nicht stattfinden. Die Temperatur der entleuchteten

Fig. 52.

Flamme ist wesentlich höher als die der leuchtenden, da die Oxydation der vorhandenen Gase in einem gedrängteren Raume stattfindet, und die von den glühenden Teilchen der leuchtenden Flamme ausgehende Wärmestrahlung auf ein Minimum beschränkt wird.

Aus der überaus grossen Zahl von Verbindungen, die der Kohlenstoff mit Sauerstoff und Wasserstoff zu bilden vermag, und welche in der organischen Chemie behandelt werden, nennen wir zunächst die

Ameisensäure, CO_2H_2,

welche ihren Namen der Tatsache verdankt, dass sie sich durch Destillation von Ameisen erhalten lässt. Sie wurde zuerst von Wray 1670 beschrieben.

Bei der Darstellung des Kohlenoxyds haben wir uns bereits dieser Säure bedient, da sie unter Wasserverlust in Kohlenoxyd übergeht.

Zur Darstellung dieser einbasischen Säure leitet man Kohlenoxyd über schwach erhitztes Natriumhydroxyd:

$$CO + NaOH = HCO_2Na.$$

Das in dieser Weise entstehende Natriumsalz der Ameisensäure (die Salze derselben nennt man Formiate) liefert beim Destillieren mit verdünnter Schwefelsäure die freie Säure.

Die Ameisensäure ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose Flüssigkeit, welche sich in Wasser in allen Verhältnissen löst. Sie erstarrt bei 8·3° und siedet unter Atmosphärendruck bei 101°.

Durch Oxydationsmittel wird sie leicht zu Kohlensäure oxydiert, unter gleichzeitiger Wasserbildung:

$$2\,CO_2H_2 + O_2 = 2\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

Daher wirkt sie häufig als starkes Reduktionsmittel: so wird z. B. aus den Lösungen von Silber- oder Quecksilbersalzen das Metall als solches gefällt. Die zweibasische

Oxalsäure, $C_2O_4H_2$,

welche in Form ihrer Salze im Pflanzenreiche sehr verbreitet ist, findet sich z. B. im Sauerklee, im Sauerampfer, im Rhabarber, in fast allen Pilzen usw. Ihr Natriumsalz entsteht, wenn man Kohlendioxyd bei etwa 360° über metallisches Natrium leitet:

$$2\,CO_2 + Na_2 = Na_2C_2O_4.$$

Die Salze dieser Säure (sie wurde 1776 von Scheele entdeckt) heissen Oxalate. Die reine Säure lässt sich in Form weisser Kristalle

erhalten, welche bei gewöhnlicher Temperatur zwei Molekeln Kristallwasser enthalten. Da sie sich als fester Stoff bequem genau abwägen lässt und sich in Wasser leicht löst, benutzte man sie früher häufig als Ursubstanz in der Azidimetrie, d. h. man verwendete diese Säure zur Herstellung von Normallösungen zum Titrieren der Lösungen von Basen. Da die Säure indes an trockener Luft verwittert, ihre Zusammensetzung also etwas veränderlich ist, benutzt man zu diesem Zweck statt ihrer in vielen Fällen lieber eine andere, ebenfalls feste Säure, und zwar die Bernsteinsäure, welche gleichfalls zweibasisch ist, aber kein Kristallwasser enthält. Viele oxydierende Stoffe setzen die Oxalsäure leicht zu Kohlendioxyd um:

$$2\,C_2O_4H_2 + O_2 = 4\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

Auf diesen Vorgang werden wir später noch zurückkommen.

Wir wollen uns weiter den Verbindungen von Kohlenstoff und Schwefel zuwenden. Eine der wichtigsten derselben trägt den Namen

Schwefelkohlenstoff, CS_2.

Sie entsteht, wenn Kohle in Schwefeldämpfen erhitzt wird und wurde 1796 von Lampadius zuerst dargestellt. Man findet sie in geringer Menge im Leuchtgase, in den Mistgruben, sowie im Petroleum des Handels.

Der Schwefelkohlenstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, deren Dichte bei 0° 1·29 beträgt. In reinem Zustande besitzt sie einen nicht unangenehmen Geruch; der Schwefelkohlenstoff, den man im Handel findet, riecht indes stets äusserst unangenehm, und zwar infolge des Vorhandenseins gewisser Verunreinigungen. Nur durch besondere Reinigungsoperationen kann ihm der üble Geruch entzogen werden.

Schwefelkohlenstoff erstarrt bei — 116°, siedet unter Atmosphärendruck bei 46° und löst sich (praktisch) nicht in Wasser.

Viele Harze und Fette, sowie Brom, Jod, Schwefel, Phosphor lösen sich leicht in diesem Medium.

Es entzündet sich ausserordentlich leicht und verbrennt an der Luft zu SO_2 und CO_2. Da seine Entzündungstemperatur sehr niedrig liegt, ist es mit Vorsicht zu handhaben.

Die Vereinigung des Kohlenstoffs mit Schwefel erfolgt unter Wärmeabsorption; CS_2 ist also eine endotherme Verbindung.

Schwefelkohlenstoff ist sehr giftig; sein Dampf tötet kleinere Tiere nach kurzer Zeit und erzeugt beim Menschen heftige Kopfschmerzen, sowie Schwindel. Am Lichte färbt er sich gelblich und nimmt, infolge

Bildung gewisser Schwefelverbindungen, den üblen Geruch des unreinen Präparates an.

In der Technik findet diese Verbindung Anwendung zur Extraktion von Fetten und Ölen. In der Medizin bedient man sich ihrer ebenfalls, und zwar infolge ihrer bakterientötenden Eigenschaften, sowie als lokales Anästhetikum. Die Landwirtschaft verwendet sie zum Abtöten der Reblaus.

Mehr noch als der Schwefelkohlenstoff selbst haben zu dem letztgenannten Zweck gewisse in nahem Zusammenhange mit ihm stehende Verbindungen Anwendung gefunden, und zwar die sulfokohlensauren Salze. Denkt man sich in der Kohlensäure:

$$O=C\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$$

sämtliche Sauerstoffatome durch Schwefelatome ersetzt, so entsteht ein Stoff, dem die Formel:

$$S=C\begin{matrix}SH\\SH\end{matrix}$$

zukommt, und welchen man Sulfo(oder Thio)kohlensäure nennt. Seine Salze heissen Sulfo(Thio)carbonate.

Werden sie der gleichzeitigen Wirkung der Feuchtigkeit und der Kohlensäure der Luft ausgesetzt, so werden sie nach folgender Gleichung zersetzt:

$$Na_2CS_3 + CO_2 + H_2O = Na_2CO_3 + H_2S + CS_2.$$

Der in dieser Weise entstehende CS_2 wird nun vielfach zur Bekämpfung der Reblaus verwendet, indem man die gefährdeten Pflanzen mit einer wässerigen Lösung des Natriumthiocarbonats bespritzt, welches technisch in grossen Mengen dargestellt wird.

Zum besseren Verständnis einer Anzahl Reaktionen, welche wir später bei der Behandlung gewisser Metalle näher zu erörtern haben werden, sollen hier noch einige andere Verbindungen des Kohlenstoffs zur Besprechung gelangen, nämlich einige sog. Cyanverbindungen.

Cyan, C_2N_2,

auch Dicyan genannt, ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses, sehr giftiges Gas von eigentümlichem, stechendem Geruch. Bis vor kurzem meinte man, dass es sich bildet, wenn Kohlenstoff in einer Stickstoffumgebung auf sehr hohe Temperatur erhitzt wird. Es hat sich aber herausgestellt, dass dem nicht so ist. Es wurde 1815 von Gay-

Lussac entdeckt. In geringen Mengen findet man es in den Gasen der Hochöfen, in welchen Eisenerze durch Kohle zu metallischem Eisen reduziert werden; auch bei der trockenen Destillation der Steinkohlen bildet es sich (S. 219).

Wird es unter Atmosphärendruck auf etwa -20^0 abgekühlt, so kondensiert es sich zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei -34^0 erstarrt.

Das gasförmige Cyan ist in Wasser löslich, etwa 4 Teile in einem Raumteil Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. An der Luft lässt sich das Cyan entzünden und verbrennt dann mit purpurgesäumter Flamme zu Kohlendioxyd und Stickstoff.

Man kennt eine grosse Anzahl von Verbindungen, in welchen die einwertige Gruppe CN vorkommt. Diese Cyangruppe verhält sich wie die Halogene und wird häufig mit Cy bezeichnet.

Mit Wasserstoff verbunden, also dem HCl entsprechend, bildet sie den

Cyanwasserstoff, HCN,

welcher auch Blausäure genannt wird. Diese Verbindung findet sich in der Natur in vielen Pflanzen, in freiem Zustande oder in Form komplizierter Verbindungen, so z. B. in den bitteren Mandeln und in den Kirschlorbeerblättern. Sie wurde 1811 von Gay-Lussac entdeckt und lässt sich nach vielen Methoden darstellen. Hier sei nur darauf hingewiesen, dass sie sich bildet, wenn Stickstoff und Kohlenstoff mit Wasserstoff bei hohen Temperaturen zusammentreffen.

Ebenso entsteht sie in unseren Füllöfen, besonders wenn sie mit Anthrazitkohlen geheizt werden.

Die Technik stellt sie in Form ihrer Salze her, doch kann hier nicht näher darauf eingegangen werden.

Die reine Säure bildet eine farblose Flüssigkeit von bittermandelartigem Geruch, welche bei $26{\cdot}5^0$ siedet. Bei -15^0 erstarrt sie zu farblosen Kristallen. Ihre Dichte im flüssigen Zustande ist bei 0^0 gleich 0·71. Sie ist ein furchtbares, schon in äusserst geringen Mengen tötendes Gift. Als Gegengift benutzt man zweckmässig Perhydrol als subkutane Einspritzung.

Die Salze dieser Säure heissen Cyanide.

Die wässerige Lösung des Cyanwasserstoffs reagiert, der geringen Spaltung des HCN in die Ionen H' und CN' entsprechend, nur schwach sauer.

Lösungen der Salze lassen sich durch Behandlung der Säure mit der betreffenden Base oder dem Oxyd herstellen. Diese Salze

sind, ebenso wie die Salze der Salzsäure, bereits bei geringer Verdünnung stark dissoziiert und zerfallen z. B. im Falle des Cyankaliums, *KCN*, in die Ionen $K^{\cdot}$ und CN'.

In wässeriger Lösung sind derartige Cyanmetalle, als Verbindungen einer starken Base mit einer schwachen Säure, hydrolytisch gespalten. Die Lösung reagiert mithin basisch.

Das Cyanion ist dem Chlorion ähnlich. Mit Silberion bildet es eine in Wasser und verdünnten Säuren (praktisch) nicht lösliche Verbindung, welche als weisser Niederschlag ausfällt, wenn man Cyanionen enthaltende Lösungen mit überschüssiger Lösung von Silbernitrat zusammenbringt.

Wir werden später noch einige Vorgänge kennen lernen, bei welchen Cyanionen eine wichtige Rolle spielen.

Aus vielen Cyaniden entwickelt sich beim Übergiessen mit einer Säure, die stärker ist als Blausäure, Cyanwasserstoff; da aber die Cyanwasserstoffsäure zu den schwächsten Säuren gehört, welche wir kennen, ist bereits die äusserst schwache Kohlensäure imstande, viele Cyanide zu zersetzen. Dementsprechend riecht z. B. Cyankalium, welches in einer häufig geöffneten Flasche aufbewahrt wird, nach Blausäure, da die beim Öffnen eintretende, stets kohlensäurehaltige atmosphärische Luft Zersetzung herbeiführt.

Zum Schlusse erwähnen wir von den Verbindungen des Kohlenstoffs noch die für unsere ferneren Besprechungen wichtige

Rhodanwasserstoffsäure, *HCNS*,

deren Salze in der analytischen Chemie Verwendung finden. Viele dieser Salze entstehen durch Zusammenschmelzen der entsprechenden Cyanide mit Schwefel. So entsteht aus Cyankalium ein Salz, dem die Formel *KCNS* zukommt, das Kaliumsalz der Rhodanwasserstoffsäure.

Die Säure, welche bereits früher bekannt war, wurde erst 1820 von Berzelius charakterisiert.

Ihren Namen entlehnt diese Säure der Gruppe *CNS*, welche Rhodan- (oder Sulfocyan-) Gruppe genannt wird; diese Gruppe verhält sich wie die Cyangruppe, d. h. wie ein einwertiger Komplex.

Die Salze, Rhodanate genannt, sind in wässeriger Lösung in Metallion und *CNS*-Ion gespalten; letzteres gibt in wässeriger Lösung wie das *Cl*- (bzw. *CN*-)Ion mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag, indem sich das in verdünnten Säuren (praktisch) nicht lösliche Rhodansilber, *AgCNS*, bildet. Wir werden später auf diese Umsetzung noch zurückzukommen haben.

Bemerkenswert ist, dass die Rhodanverbindungen, im Gegensatze

zu den Cyanverbindungen, nicht giftig sind. Das Kaliumsalz findet sich im Tierkörper als Bestandteil des Speichels.

Das Element, zu dessen Besprechung wir jetzt übergehen wollen, das

Silicium ($Si = 28{\cdot}4$),

ist in mancher Hinsicht dem Kohlenstoff ähnlich, so u. a. in seiner Vierwertigkeit. Die grosse Bedeutung, welche diesem Elemente zukommt, ergibt sich aus der Tatsache, dass es einen der Hauptbestandteile der festen Erdrinde bildet. Zwar kommt es darin nicht in freiem Zustande vor, jedoch in Form seiner Verbindungen, und als solche wird es auch in den Pflanzen angetroffen. Auch im Tierkörper begegnet man Siliciumverbindungen.

Vom Silicium sind mehrere allotrope Formen bekannt, deren gegenseitige Beziehungen indes noch nicht sichergestellt sind. Zu seiner Darstellung (es wurde zuerst 1822 von Berzelius erhalten) kann man seine Sauerstoffverbindung, SiO_2, im feinverteilten Zustande mit Magnesiumpulver erhitzen:

$$SiO_2 + 2\,Mg = 2\,MgO + Si.$$

Es tritt dabei unter Feuererscheinung Reduktion des SiO_2 ein, wobei das Magnesium in Magnesiumoxyd übergeht, während sich freies Silicium bildet.

Nur bei Verwendung von ganz trockenen Ausgangsstoffen, sowie beim Zusatz von etwas Magnesiumoxyd, erhält man in dieser Weise reines Silicium, falls man zum Schluss noch das beigemengte Magnesiumoxyd durch Lösen in verdünnter Säure entfernt. Das so dargestellte Silicium ist amorph und bildet ein braunes Pulver, dessen Dichte 2·35 bei 15° beträgt.

Bei sehr hoher Temperatur, z. B. im elektrischen Ofen, schmilzt das amorphe Pulver und bildet beim Abkühlen eine kristallinische Masse.

Wird amorphes Silicium an der Luft erhitzt, so verbrennt es teilweise; es bildet sich aber an der Oberfläche eine Schicht des nicht brennbaren SiO_2, welche die weitere Verbrennung verhindert.

Im allgemeinen ist das amorphe Silicium, wohl zum Teil infolge seiner feineren Verteilung, also infolge bedeutend grösserer angreifbarer Oberfläche, reaktionsfähiger als das kristallinische Präparat.

Chlor und Fluor verbinden sich mit Silicium unter Feuererscheinung, indem sich Chlorsilicium, $SiCl_4$, bzw. Fluorsilicium, SiF_4, bilden. Wird Silicium in Wasser auf 100° erhitzt und eine Spur Natrium- oder Kaliumhydroxyd zugesetzt, so tritt alsbald Zersetzung des Wassers ein,

wobei gasförmiger Wasserstoff entweicht. Es scheint hier eine katalytische Wirkung der Base vorzuliegen. Wie aus den eben erwähnten Halogenverbindungen ergibt sich die Vierwertigkeit des Siliciums auch aus der Zusammensetzung seiner Wasserstoffverbindung, dem

Siliciumwasserstoff, SiH_4,

welcher also dem Methan analog zusammengesetzt ist. Er wurde 1858 von Buff und Wöhler entdeckt und wird erhalten durch Zersetzung der Magnesiumverbindung des Siliciums, $SiMg_2$, mittels Salzsäure:

$$SiMg_2 + 4\,HCl = SiH_4 + 2\,MgCl_2.$$

Er bildet bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas, welches sich durch leichtes Erwärmen oder durch Druckverminderung entzündet und dann an der Luft zu Wasser und Siliciumdioxyd verbrennt. Da es bei -200^0 fest wird, lässt es sich durch Abkühlung auf diese Temperatur von beigemischtem Wasserstoff trennen, welcher bei der beschriebenen Darstellungsweise stets mit erhalten wird, aber bei genannter Temperatur noch in Gasform bestehen bleibt.

Beim Erhitzen spaltet sich der Siliciumwasserstoff in seine Elemente.

Die einzige Sauerstoffverbindung des Siliciums ist nicht allein dadurch wichtig, dass sie in äusserst grossen Mengen in der Natur vorkommt, sondern auch durch die vielfachen Anwendungen, welche sie im täglichen Leben erfährt. Das

Siliciumdioxyd, SiO_2,

bildet nämlich einen Bestandteil zahlloser Mineralien und kommt sowohl kristallinisch als auch amorph in der Natur vor. Von seinen kristallinischen Formen nennen wir hier nur den Quarz und den Bergkristall (Fig. 53, S. 228). Letzterer besteht aus nahezu völlig reinem SiO_2 und kommt in wasserhellen Kristallen vor. Durch gewisse Verunreinigungen gefärbt, bildet er die „Halbedelsteine“ Amethyst (violett) und Rauchtopas (braun bis schwarz).

Quarz ist das am häufigsten gefundene Mineral und ist eine weniger reine Varietät des Bergkristalls.

Der Bergkristall war schon im Altertum bekannt; Plinius (erstes Jahrhundert nach Christi Geburt) erwähnt ihn bereits. Auch künstlich hat man ihn dargestellt, doch kann darauf hier nicht weiter eingegangen werden.

Im zerkleinerten Zustande kennen wir den Quarz als Sand, der sich durch Verwitterung quarzhaltiger Gesteine bildet; die durch das

Auseinanderfallen derselben entstehenden Quarzteilchen werden von den Flüssen dem Meere zugeführt.

Die Dichte des Quarzes ist 2·65 bei 15°, seine Härte ist so gross, dass er zum Schneiden von Glas und als Schleifmittel benutzt wird.

Eine amorphe Form des Siliciumdioxyds ist bekannt unter dem Namen Feuerstein, welcher in der sog. „Steinzeit" zur Herstellung von Waffen diente. Auch der allgemein bekannte Opal besteht aus amorphem Siliciumdioxyd mit gewissen Beimengungen.

Aus amorphem und kristallinischem Siliciumdioxyd geschichtete Massen bilden den Achat, welcher wegen seiner Härte zur Herstellung

Fig. 53.

der Lager und Schneiden chemischer Wagen, sowie zu Reibschalen für chemische Laboratorien verwendet wird.

Schliesslich ist noch die Kieselgur zu nennen, ein feines Pulver, welches aus den Schalen der Diatomeen besteht. Dieses Pulver wird in der Technik bei der Herstellung des Dynamits, dem bekannten Sprengstoff, benutzt. Auch wird es zuweilen dem Mehl in betrügerischer Absicht zugesetzt.

Da der Quarz sehr schwer schmelzbar und infolge seiner geringen Wärmeausdehnung gegen schroffe Temperaturänderung sehr widerstandsfähig ist, ferner von starken Säuren selbst in der Siedehitze nicht angegriffen wird, benutzt man ihn in neuerer Zeit zur Herstellung von Laboratoriumsgeräten, welche hohen Temperaturen ausgesetzt werden

sollen. Sie werden in der Knallgasflamme verfertigt, in welcher sich der Quarz zum Schmelzen bringen lässt. Im geschmolzenen Zustande lässt er sich zu äusserst feinen Fäden ausziehen, welche zur Aufhängung der Spiegel von Galvanometern benutzt werden.

Ausser zu den bereits genannten Zwecken findet der Quarz ausgedehnte Anwendung bei der Herstellung vieler optischer Instrumente, in denen seine Eigenschaft, die Polarisationsebene des Lichtes zu drehen, benutzt wird. Auch werden in neuerer Zeit Brillengläser aus diesem Material hergestellt. Als Quarzsand bedient man sich seiner bei Bereitung des Mörtels, welcher zum Mauern dient, sowie zur Fabrikation des Glases, auf die wir noch zurückkommen werden.

Wie das Anhydrid der Phosphorsäure durch Aufnahme einer oder mehrerer Molekeln Wasser verschieden zusammengesetzte Säuren zu liefern vermag, so kann auch das Siliciumdioxyd mehrere Säuren bilden und trägt dementsprechend den Namen Kieselsäureanhydrid.

Wird Siliciumdioxyd mit den Basen oder Carbonaten der Metalle Kalium oder Natrium zusammengeschmolzen, so entsteht eine dem Glase ähnliche Masse, welche jedoch in Wasser löslich ist und den Namen Wasserglas trägt (Fuchs 1818).

Sie besteht aus einem Gemisch der Kalium- (bzw. Natrium-)salze verschiedener Kieselsäuren; nehmen wir zur Vereinfachung der Darstellung an, dass das Wasserglas das Natriumsalz der Orthokieselsäure, H_4SiO_4, ist, so lässt sich seine Bildung durch folgende Gleichung darstellen:

$$SiO_2 + 2\,Na_2CO_3 = Na_4SiO_4 + 2\,CO_2.$$

Die Säure selbst (ihre Salze heissen Silikate) lässt sich aus der entstandenen Wasserglaslösung durch Zusatz einer Säure abscheiden. Benutzen wir dazu konzentrierte Salzsäure, so setzt sie sich in Form eines gallertartigen Niederschlags ab. Wird aber verdünnte Säure in Überschuss benutzt, so bleibt die Lösung klar, und es scheint keine Umsetzung eingetreten zu sein. Dem ist aber tatsächlich nicht so: es hat sich eine kolloidale Lösung gebildet. Unterwirft man die klargebliebene Lösung der Dialyse (S. 40), so geht die überschüssige Salzsäure, sowie das gebildete Chlornatrium, durch die Membran in das umgebende Wasser, während im Dialysator die Kieselsäure als Gallerte zurückbleibt. Sie löst sich in Wasser nur unvollkommen wieder auf, wie es meistens mit derart gewonnenen Kolloiden der Fall ist. Die Tatsache, dass die Kieselsäure kolloidale Lösungen bilden kann, erklärt auch ihr Vorkommen im Fluss- und Meerwasser, in das sie infolge Zerlegung von Silikaten durch die Kohlensäure der Luft gelangt. Aus dem Wasser kommt

sie weiter in den Pflanzen- und Tierkörper, z. B. in die Diatomeen. Während bei der Darstellung des Wasserglases, bei hoher Temperatur also (S. 229), die Kieselsäure die Kohlensäure aus ihren Verbindungen verdrängt, lernen wir aus der Zersetzung der Silikate, dass bei niederer Temperatur der umgekehrte Vorgang stattfindet.

Von den Halogenverbindungen des Siliciums besprechen wir nur das

Siliciumfluorid, SiF_4.

Diese Verbindung wurde, obwohl sie schon früher bekannt war, erst 1809 von Gay-Lussac und Thénard, sowie von Berzelius charakterisiert.

Sie lässt sich durch direkte Vereinigung der Elemente darstellen oder auch durch Erhitzen von Sand oder Glaspulver mit Fluorwasserstoffsäure (in Blei-, bzw. Platinapparaten, S. 90):

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O.$$

Da das Siliciumfluorid aber, wie wir sogleich sehen werden, durch Wasser zersetzt wird, muss das bei der Reaktion gebildete Wasser fortgeschafft werden. Man erreicht dies durch Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure, welche das Wasser bindet.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist das SiF_4 ein farbloses Gas, das an der Luft infolge ihres Wassergehaltes raucht, und welches einen erstickenden Geruch besitzt. Bei $-102°$ erstarrt es zu einer weissen Masse, welche beim Erwärmen direkt in den Gaszustand übergeht (sublimiert), ohne sich vorher zu verflüssigen.

Da die Silikate sehr widerstandsfähig sind gegen den Angriff der meisten Reagenzien, bedient man sich bei der Analyse der kristallisierten Silikate eines besonderen Verfahrens, um sie in lösliche Verbindungen überzuführen. Entweder benutzt man dazu das Schmelzen mit einem Alkalicarbonat und führt sie dadurch in (lösliches) Wasserglas über, oder man erhitzt sie mit Flusssäure und Schwefelsäure, wodurch das vorhandene Silicium als SiF_4 gasförmig entweicht, während die anderen vorhandenen Oxyde sich zu schwefelsauren Salzen umsetzen.

Kommt das Siliciumfluorid mit Wasser in Berührung, so tritt z. B. folgende Umsetzung ein:

$$3SiF_4 + 4H_2O = 2H_2SiF_6 + H_4SiO_4,$$

d. h. es entsteht ausser Kieselsäure ein Stoff, der Kieselfluorwasserstoffsäure genannt wird. Letztere löst sich in dem überschüssigen Wasser auf, während die Kieselsäure sich gallertartig absetzt. Wird die Operation in der Weise vorgenommen, dass man das SiF_4 durch ein

Rohr in Wasser leitet, so verstopft es sich infolge der gallertartigen Beschaffenheit der Kieselsäure: zur Vermeidung dieses Übelstandes bringt man die Mündung des Gasentwicklungsrohres nicht direkt in Wasser, sondern unter eine Schicht Quecksilber. Die Bildung der Kieselsäure findet dann an der Berührungsfläche des Quecksilbers mit dem Wasser statt, d. i. also oberhalb der Mündung der Röhre.

Bei der Besprechung der Eigenschaften der Flusssäure, HF, haben wir ihre Anwendung zum Ätzen des Glases kennen gelernt (S. 91). Der sich dabei abspielende Vorgang besteht nun darin, dass sich aus dem Siliciumdioxyd des Glases SiF_4 bildet, welches mit dem zu gleicher Zeit freiwerdenden Wasser H_2SiF_6 bildet.

Als technisch wichtig nennen wir schliesslich noch das

Siliciumcarbid, SiC,

welches als grünschwarze Masse entsteht, wenn man ein Gemisch von Siliciumdioxyd und Kohlenstoff im elektrischen Ofen erhitzt:

$$SiO_2 + 3\,C = SiC + 2\,CO.$$

Es wurde 1891 von Acheson entdeckt. Das technische Produkt heisst Carborundum und wird, da es ausserordentlich hart ist, als Schleifmittel verwendet, sogar zum Schleifen von Diamanten. Auch stellt man Tiegel, welche auf sehr hohe Temperaturen erhitzt werden sollen, aus diesem Material her.

Siebzehnte Vorlesung.

Nachdem wir nunmehr in den vorangehenden Vorlesungen die sog. Nichtmetalle oder Metalloide behandelt haben, wollen wir uns jetzt mit dem Studium der Metalle befassen und fangen mit demjenigen an, welchem das niedrigste Atomgewicht zukommt, mit dem

Lithium ($Li = 7{\cdot}03$).

Dieses Metall, das sich wegen seiner grossen Neigung, sich mit Sauerstoff zu verbinden, nicht in freiem Zustande in der Natur findet, wurde 1855 von Bunsen und Matthiessen zuerst in grösseren Mengen dargestellt, nachdem es bereits 1817 von Arfvedson in Berzelius Laboratorium entdeckt worden war.

Lithiumsalze sind sehr verbreitet, obgleich man sie nicht in grösseren Mengen antrifft. In vielen Mineralien und Mineralwässern, wie z. B. in den Quellen von Ems, Fachingen, Weilbach usw., in der Asche vieler Pflanzen (z. B. des Tabaks) und einiger tierischer Stoffe werden Lithiumverbindungen angetroffen. Zur Darstellung des Metalls wird geschmolzenes Chlorlithium durch Elektrolyse zersetzt.

Lithium hat eine silberweisse Farbe und ist so weich, dass es sich schneiden lässt. Die frische Schnittfläche ist glänzend.

Der Schmelzpunkt liegt bei 186°, es siedet erst oberhalb 1400°. Lithium ist das leichteste aller bisher bekannt gewordenen, bei gewöhnlicher Temperatur festen Stoffe. Seine Dichte beträgt 0·59 bei 15°; es schwimmt auf Steinöl. Das Metall ist einwertig und bildet in den wässerigen Lösungen seiner Verbindungen farblose Ionen. Während es sich an ganz trockener Luft unverändert hält, tritt in Gegenwart von Spuren Wasser schnell Oxydation ein. Man bewahrt das Metall deshalb unter Steinöl auf.

Mit den Halogenen verbindet sich das Lithium leicht. In Sauerstoff erhitzt, verbrennt es mit heller Flamme unter Bildung des Oxyds. Stickstoff gibt bei Rotglühhitze mit Lithium die Verbindung Li_3N, das Lithiumnitrid.

Wasser wirkt auf das Metall schon bei gewöhnlicher Temperatur ein; es entweicht Wasserstoff, während sich Lithiumhydroxyd, $LiOH$,

bildet. Eine farblose Bunsenflamme wird von Lithium und seinen Verbindungen schön rot gefärbt, wenn man sie mittels eines Platindrahtes in die Flamme einführt. Betrachtet man diese Flamme durch ein Spektroskop, so beobachtet man eine rote und eine orangefarbene Linie. Bekanntlich enthält das Licht glühender Gase nicht Strahlen von jeder Brechbarkeit, sie geben also nicht, wie glühende feste oder flüssige Stoffe, ein kontinuierliches, sondern ein unterbrochenes Spektrum, d. h. farbige Linien oder Bänder, welche durch dunkle Zwischenräume voneinander getrennt sind, weil nur Strahlen von gewisser Wellenlänge und Brechbarkeit von der Lichtquelle erzeugt werden. Nun geben die verschiedenen Elemente, wenn man sie in Dampfform bringt, trotz gleicher äusserer Bedingungen sehr verschiedene Spektren, und für jeden Stoff ist sein Spektrum charakteristisch; dadurch ist es möglich, viele Elemente schnell zu erkennen.

Diesen Zweig der chemischen Analyse, welcher von Bunsen und Kirchhoff 1860 ausgearbeitet wurde, nennt man, wie Ihnen aus der Physik bekannt sein dürfte, „Spektralanalyse". Mit Hilfe dieser ausserordentlich empfindlichen Untersuchungsmethode ist die Gegenwart vieler Elemente auch auf verschiedenen Himmelskörpern nachgewiesen worden.

Von den Lithiumverbindungen wollen wir hier nur einige wenige etwas näher betrachten.

Lithiumchlorid, $LiCl$,

oder Chlorlithium lässt sich leicht durch Einwirkung von Salzsäure auf Lithiumcarbonat nach der Gleichung:

$$Li_2CO_3 + 2\,HCl = 2\,LiCl + CO_2 + H_2O$$

erhalten. Durch Eindampfen der Lösung scheidet es sich in weissen Kristallen daraus ab, welche je nach der Temperatur, bei welcher sie sich bilden, mit verschiedenem Kristallwassergehalt kristallisieren. Sie besitzen salzigen Geschmack und zerfliessen an feuchter Luft. In Wasser sind sie leicht löslich, in Alkohol nur wenig. In der wässerigen Lösung ist das Chlorid stark elektrolytisch dissoziiert; es bilden sich farblose Lithiumionen, sowie Chlorionen. Das

Lithiumoxyd, Li_2O,

entsteht beim Verbrennen des Lithiums in Sauerstoff als ein weisser Stoff, der mit Wasser

Lithiumhydroxyd, $LiOH$,

gibt, welches in wässeriger Lösung basische Reaktion zeigt. Mit Kohlendioxyd gibt es

Lithiumcarbonat, Li_2CO_3,

eines der wichtigsten Lithiumsalze. Dieses bildet gewöhnlich ein weisses, kristallinisches Pulver, dessen Löslichkeit bei 0° 1·54, bei 50° 1·18 und bei 100° 0·728 beträgt.

Wir haben hier also ein Beispiel eines Stoffes, dessen Löslichkeit bei Temperaturzunahme abnimmt (S. 8).

Das Lithiumcarbonat ist in wässeriger Lösung hydrolytisch gespalten, reagiert demnach alkalisch. Durch Glühen mit Kohlenstoff im elektrischen Ofen liefert es

Lithiumcarbid, Li_2C_2,

als weissen, kristallinischen Stoff, der in Berührung mit Wasser Acetylen entwickelt.

Von der falschen Voraussetzung ausgehend, dass die Lösungen der Lithiumverbindungen imstande wären, die schwer löslichen harnsauren Salze, deren Ablagerung im menschlichen Körper bisweilen zu gewissen Krankheitserscheinungen Veranlassung gibt, in leichter lösliche Verbindungen überzuführen und in dieser Weise als litholytica und lithotryptica zu wirken, verabreicht man oft lithiumhaltige Mineralwässer oder Lithiumsalze als Heilmittel gegen die erwähnten Störungen.

Dem Lithium sehr ähnlich ist das

Natrium ($Na = 23·05$).

Während seine Verbindungen in der Natur in ausserordentlich grossen Mengen vorkommen, findet sich das Element selbst nicht in freiem Zustande.

Die Natriumverbindungen sind schon seit Jahrhunderten bekannt. Das Metall wurde 1807 von Davy bei der Elektrolyse von schwach befeuchtetem Natriumhydroxyd entdeckt. Später gelang es, das Natrium durch Reduktion derselben Verbindung mittels Eisen bei sehr hoher Temperatur zu erhalten; vorteilhafter noch gewinnt man es durch Glühen von Natriumcarbonat, Na_2CO_3, mit Kohle, nach der Gleichung:

$$Na_2CO_3 + 2\,C = 2\,Na + 3\,CO.$$

Das bei dieser Reaktion gebildete Natrium destilliert über und wird in Vorlagen unter Steinöl aufgefangen, da es sich in Berührung

mit der Luft sehr schnell oxydiert. Seit 1891 ist man wieder zu dem elektrolytischen Verfahren zurückgekehrt und stellt das Natrium technisch durch Elektrolyse von geschmolzenem Natriumhydroxyd dar.

Natrium ist ein silberweisses, bei gewöhnlicher Temperatur weiches Metall, das sich mit einem Messer schneiden lässt. Beim Abkühlen auf -20^0 wird es hart. Bei 97^0 schmilzt es; der Siedepunkt liegt bei 742^0.

Die Bestimmung der Dichte des Natriumdampfes hat ergeben, dass das Molargewicht gleich 23·05 ist. Da man nun das Atomgewicht gleichfalls zu 23·05 ermittelt hat, stehen wir hier dem Falle gegenüber, dass Molargewicht und Atomgewicht eines Stoffes einander gleich sind. Dieses Ergebnis, das, wie wir später erfahren werden, auch bei vielen anderen Metallen erhalten wurde, lässt sich auch so ausdrücken: eine Natriummolekel enthält nur ein Atom.

Die Dichte des metallischen Natriums beträgt bei 0^0 0·972.

Bei gewöhnlicher Temperatur ändert es sich in trockener Luft kaum; Spuren Feuchtigkeit beschleunigen die Oxydation in hohem Grade. Nicht nur mit freiem Sauerstoff verbindet sich Natrium, sondern es vermag auch vielen Oxyden ihren Sauerstoff zu entziehen, weshalb es ein sehr kräftiges Reduktionsmittel ist, das auch viele Metallchloride zu Metall zu reduzieren vermag.

Wird es in einem Wasserstoffstrom erhitzt, so entsteht eine Verbindung, welcher die Formel NaH zukommt. Mit Chlor verbindet es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Natriumchlorid, $NaCl$, das Ihnen aus dem täglichen Leben unter dem Namen Kochsalz bekannt ist. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit gelbweissem Lichte zu Natriumperoxyd, Na_2O_2, das wir später noch speziell besprechen werden.

Dass das Metall auf Wasser heftig einwirkt und sich mit der Hydroxylgruppe desselben verbindet, während Wasserstoff entweicht, haben wir bereits früher gesehen (S. 78). Setzt man künstlich durch Temperaturerniedrigung die Reaktionsgeschwindigkeit herab, indem man das Metall auf einen Block Eis legt, so schmilzt das Eis an der betreffenden Stelle infolge der entwickelten Wärme, und es entsteht in dem Eise eine Vertiefung, welche nach Beendigung des Versuches eine Flüssigkeit enthält. Dieselbe bläut roten Lackmus, enthält also Hydroxylion, und die nähere Untersuchung hat ergeben, dass eine Lösung von Natriumhydroxyd, $NaOH$, entstanden ist, jener Verbindung, die wir bereits mehrfach nannten, und deren nähere Besprechung sogleich erfolgen wird.

In flüssigem Ammoniak löst sich Natrium mit tiefblauer Farbe.

Schmilzt man Natrium unter Luftabschluss, also unter Vermeidung

einer Oxydation, und setzt man dem geschmolzenen Metall eine geringe Menge eines anderen Metalls, z. B. Lithium, zu, so erhält man eine flüssige Mischung der beiden Metalle, welche beim Abkühlen zu einer homogenen festen Masse erstarrt. Das Lithium hat sich in dem flüssigen Natrium aufgelöst, und es ist eine Lösung von Lithium in Natrium entstanden. Beim Abkühlen, bzw. beim Erstarren, bleibt dieser Zustand bestehen, und man kann das nach dem Erstarren feste Gemisch der beiden Metalle als eine sog. „feste Lösung" von Lithium in Natrium betrachten. Man sagt auch: es ist eine Legierung von Natrium und Lithium entstanden.

Der beschriebene Vorgang, welchen man bei den Metallen im allgemeinen ausserordentlich häufig wiederfindet, kann der Lösung eines nicht metallischen Stoffes, z. B. Zucker, in einem Nichtmetall, z. B. Wasser, völlig an die Seite gestellt werden, und das nämliche Gesetz, welches wir für diese zweite Art Lösungen kennen gelernt haben (S. 42), gilt auch für die Legierungen. Wir finden nämlich, dass der Gefrierpunkt (Schmelzpunkt) des Natriums durch den Lithiumzusatz erniedrigt wird, und zwar, solange es sich um verdünnte Lösungen des Lithiums im Natrium handelt, ist die Gefrierpunktserniedrigung der aufgelösten Menge proportional. Da wir nun aber ganz beliebig das Natrium als Lösungsmittel, das Lithium als den darin aufgelösten Stoff, oder auch umgekehrt, das Lithium als Lösungsmittel, das Natrium als gelösten Stoff betrachten können, so können wir den Schluss ziehen, dass der Schmelzpunkt (Gefrierpunkt) eines Metalls durch Zusatz eines anderen Metalls erniedrigt wird. Auf gewisse Komplikationen, welche hierbei vorkommen, soll an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden.

Ein Beispiel möge das soeben Gesagte noch besser veranschaulichen: als in 100 g Natrium, dessen Schmelzpunkt zu 97·55° festgestellt worden war, 0·362 g Lithium gelöst wurden, wurde für den Schmelzpunkt der Lösung 96·06° gefunden. Die durch den Zusatz von 0·362 g Lithium auf 100 g Natrium hervorgerufene Gefrierpunktserniedrigung betrug somit $(97{\cdot}55 - 96{\cdot}06) = 1{\cdot}49°$. Denken wir uns nun das Gewicht eines Mols Lithium, das sind 7·03 g Lithium, weil auch hier, wie beim Natrium, Atom- und Molekulargewicht sich als gleich ergeben haben, in 100 g Natrium gelöst, so wird der Schmelzpunkt des Natriums $\frac{7{\cdot}03}{0{\cdot}362} \times 1{\cdot}49 = 28{\cdot}9°$ herabgesetzt werden. Man kann diese Zahl die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Natriums nennen, wie wir 18·6° die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Wassers genannt haben (S. 42). Diese Zahl besagt, dass, falls wir in 100 g Natrium 1 Mol eines Metalls auflösen, der

Gefrierpunkt des Natriums um 28·9° herabgesetzt wird; der Gefrierpunkt (Schmelzpunkt) einer derartigen Lösung würde also bei 97·55—28·9°, das ist bei 68·65° liegen. Der Gefrierpunkt (bzw. der Schmelzpunkt) einer Legierung, welche eine bekannte Anzahl Mole Lithium auf 100 g Natrium enthält, lässt sich also mit Hilfe dieser Zahl in einfacher Weise berechnen, solange wir es mit verdünnten Lösungen des Lithiums im Natrium zu tun haben, denn nur für diese Lösungen gilt die oben genannte Proportionalität. Wir sehen in allen diesen Erscheinungen eine tiefgehende Analogie mit denjenigen, welche wir früher (S. 42 und 43) bei den wässerigen Lösungen kennen gelernt haben.

Ohne weiter auf die Einzelheiten in dieser Richtung einzugehen, sei hier nur darauf hingewiesen, dass nicht alle Legierungen als einfache Lösungen der betreffenden Metalle betrachtet werden dürfen. Die entsprechenden Untersuchungen haben ergeben, dass häufig Verbindungen sich legierender Metalle von ganz bestimmter Zusammensetzung nach dem Schema $M_x M_y'$ entstehen, wo M und M' je ein Atom Metall, x und y gewisse Zahlenwerte vorstellen. Wir werden hierauf sogleich noch zurückkommen.

Ist eines von zwei oder mehreren sich legierenden Metallen das Quecksilber, so nennt man die entstehende Legierung ein Amalgam. Fast alle Metalle besitzen die Eigenschaft, mehr oder weniger leicht Amalgame zu bilden, die, je nach dem Prozentgehalt und der Natur des gelösten Metalls, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig oder fest sind. Auf die Natur der flüssigen oder festen Amalgame kann hier nicht näher eingegangen werden. Nur sei hervorgehoben, dass ein gut kristallisiertes Natriumamalgam von der Formel $NaHg_6$ bekannt ist, sowie ein weiteres, dem die Formel $NaHg_5$ zukommt. Diese beiden sind als chemische Verbindungen aufzufassen. Bringt man Natrium mit Quecksilber zusammen, so findet die Lösung, bzw. die Vereinigung, der Metalle häufig unter Feuererscheinung statt. Ein bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssiges Amalgam, welches entsteht, wenn man 1 Gewichtsteil Natrium in 100 Gewichtsteilen Quecksilber löst, wird in der organischen Chemie vielfach zu Reduktionszwecken benutzt. Mit Wasser in Berührung gebracht, entwickelt es Wasserstoff, indessen weit weniger heftig als das reine Metall.

Auch das Natrium selbst findet im Laboratorium Verwendung zur Ausführung von Reduktionen, wobei man es entweder in Drahtform gepresst gebraucht oder in Gestalt eines feinen Pulvers, wie man es durch Schütteln des unter Xylol (einem Kohlenwasserstoff) geschmolzenen Metalls erhält. In der Technik verwendet man Natrium zur Darstellung des Natriumsuperoxyds und in der Farbenchemie.

Von den Sauerstoffverbindungen des Natriums beansprucht das

Natriumperoxyd, Na_2O_2,

einiges Interesse. Obwohl es schon seit 1810 bekannt war, wurde seine Zusammensetzung erst 1862 von Vernon Harcourt ermittelt. Verbrennt man Natrium in trockener Luft, so entsteht nicht das Oxyd, Na_2O, über welches mit Sicherheit nur wenig bekannt ist, sondern die Verbindung Na_2O_2, Natriumdioxyd, welches meistens Natrium(su)peroxyd genannt wird. Es bildet ein gelbliches Pulver, das sich an feuchter Luft mit Wasser zu Hydraten, d. h. Kristallwasser enthaltenden Verbindungen (S. 94) zu vereinigen vermag. Bringt man das Pulver bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser, so löst es sich unter Wärmeentwicklung zu einer alkalischen Lösung, welche die Reaktionen des Hydroperoxyds gibt.

Es ist ein kräftiges Oxydationsmittel, das in der Technik als Bleichmittel verwendet wird. Man hat vorgeschlagen, es zur Herstellung von keimfreiem Wasser zu benutzen. In der analytischen Praxis ist es gleichfalls im Gebrauch.

Weit wichtiger als die Sauerstoffverbindungen ist die Verbindung des Natriums mit der Hydroxylgruppe, das

Natriumhydroxyd, $NaOH$.

Eine reine wässerige Lösung desselben lässt sich, z. B. für den Gebrauch im Laboratorium, sehr bequem darstellen, wenn man Stücke Natrium in einer siebartig durchlöcherten Nickel- oder Silberschale (Glas, sowie die meisten Metalle werden von der entstehenden Lösung angegriffen!) in der in Fig. 54 abgebildeten Weise unter einer Glocke, welche in Wasser steht, der Wirkung von Wasserdampf aussetzt. Das gebildete Natriumhydroxyd ist sehr hygroskopisch (S. 62) und bildet mit dem aufgenommenen Wasser eine Lösung, welche in die darunterstehende Nickelschale abfliesst. Ausschluss der Luft ist deshalb nötig, weil das Hydroxyd, wie wir sogleich sehen werden, sich auch sehr begierig mit dem in der Luft stets vorhandenen Kohlendioxyd umsetzt. Setzt man den ganzen Apparat im Laboratorium an eine warme Stelle, z. B. auf den Heizkörper einer Dampfheizung, so entwickelt sich der Wasserdampf mit grösserer Geschwindigkeit, und dementsprechend findet der Übergang in eine wässerige Lösung schneller statt.

Ehe wir das Verfahren besprechen, welches uns in den Stand setzt, Natriumhydroxyd im Grossen darzustellen, wollen wir einen besonders wichtigen Fall chemischer Gleichgewichtsreaktionen (S. 35) näher be-

trachten, den wir später noch häufig zur Erklärung gewisser Erscheinungen heranzuziehen haben werden.

Es handelt sich um das sog. Lösungsgleichgewicht, wobei wir speziell das Gleichgewicht ins Auge fassen wollen, welches sich einstellt, wenn wir einen Stoff in Wasser auflösen. Wir setzen voraus, dass wir einen Elektrolyten vor uns haben, der sich in zwei Ionen zu spalten

Fig. 54.

vermag. Lösen wir ein Salz, das diesen Bedingungen genügt, in Wasser auf (z. B. Chlornatrium), so wird es sich teilweise in seine Ionen spalten. Bei gegebener Temperatur wird nun in der Lösung zwischen dem nichtdissoziierten Teile des Salzes und den infolge elektrolytischer Dissoziation daraus entstandenen Ionen ein Gleichgewichtszustand entstehen, der sich durch das Schema:

$$\text{Nichtdissoziiertes Salz} \rightleftarrows \text{Ion } A + \text{Ion } B$$

darstellen lässt, wenn wir die Ionen, die das betreffende Salz zu liefern vermag, mit A und B bezeichnen.

Nun werden derartige Gleichgewichtszustände im allgemeinen von einem überaus wichtigen Gesetz beherrscht, welches man das Gesetz der Massenwirkung nennt. Es wurde zuerst von Guldberg und Waage 1867 ausgesprochen, doch können wir auf seine Einzelheiten hier nicht näher eingehen. In dem Falle, welcher uns hier beschäftigt, sagt dieses Gesetz aus, dass im Gleichgewichtszustande bei gegebener Temperatur in der Lösung ein bestimmtes Verhältnis besteht zwischen dem Produkte der Konzentrationen (Konzentrationsprodukt) der Ionen und der Konzentration des nichtdissoziierten Salzes. Hierbei ist zu bemerken, dass wir unter der Konzentration eines Stoffes stets die Anzahl Mole pro Liter verstehen wollen. Ist also pro Liter einer Lösung 1 Mol Chlornatrium (58·5 g $NaCl$) vorhanden, so besitzt diese Lösung die Konzentration eins; sind 2 Mole ($2 \times 58{\cdot}5$ g) vorhanden, so ist die Konzentration zwei usw. Ferner nennen wir die Ionenkonzentration einer Lösung, die 23·05 g Natriumion (bzw. 35·45 g Chlorion) pro Liter enthält, ebenfalls eins. Das genannte Verhältnis lässt sich durch eine Zahl ausdrücken, die bei gegebener Temperatur einen bestimmten, konstanten Wert hat, und wir können die Bedingung, unter welcher bei gegebener Temperatur Gleichgewicht zwischen dem nicht dissoziierten Salze und seinen Ionen eintritt, also auch dadurch zum Ausdruck bringen, dass wir sagen: im Gleichgewichtszustande ist das Produkt aus den Konzentrationen der Ionen, dividiert durch die Konzentration des nichtdissoziierten Salzes konstant. Denkt man sich nun eine gesättigte Lösung des betreffenden Salzes, so gilt diese Beziehung auch für diesen Fall; da aber bei gegebener Temperatur, wie wir wissen, die Konzentration des undissoziierten Salzes, das ist bei einer gesättigten Lösung die Löslichkeit des Salzes, einen bestimmten Wert hat, so wird sich in diesem Falle die oben genannte Gleichgewichtsbedingung dahin vereinfachen, dass wir sagen dürfen: im Gleichgewichtszustande ist in einer gesättigten Salzlösung das Produkt der Ionenkonzentrationen konstant.

Dieses Produkt der Ionenkonzentrationen in einer bei gegebener Temperatur gesättigten Lösung nennt man das Löslichkeitsprodukt des Salzes bei dieser Temperatur. Bei leichtlöslichen Salzen wird dieses Löslichkeitsprodukt gross, bei schwerlöslichen dagegen klein sein.

Denken wir uns nun eine ursprünglich gesättigte Lösung eines Salzes, in welcher das Konzentrationsprodukt der vorhandenen Ionen grösser geworden ist als das Löslichkeitsprodukt bei der herrschenden Temperatur, so wird so lange eine Verminderung in der Konzentration

der betreffenden Ionen eintreten müssen, bis das Löslichkeitsprodukt wieder erreicht ist. Wenn aber eine Abnahme des Konzentrationsproduktes der Ionen stattfinden soll, so kann dieses nur in der Weise geschehen, dass die betreffenden Ionen zu nichtdissoziiertem Salz wieder zusammentreten, dass, wie man sagt, die Dissoziation zurückgedrängt wird. Wenn nun aber infolge dieser Zurückdrängung neues nichtdissoziiertes Salz entstanden ist, so ist, da die Lösung ursprünglich bei der herrschenden Temperatur gesättigt war, pro Volumeneinheit mehr Salz vorhanden, als der Sättigung entspricht: die Lösung ist also übersättigt und wird den zuviel gelösten Stoff absetzen, bis sie den Sättigungsgrad, welcher der herrschenden Temperatur entspricht, wieder erreicht hat.

Soviel über das Massenwirkungsgesetz, das für das Gesamtgebiet der Chemie von grösster Bedeutung ist. Wir wenden uns wieder zum Natriumhydroxyd und führen an, dass man es im Grossen darstellt durch Kochen einer nicht zu konzentrierten Lösung von Natriumcarbonat, Na_2CO_3, mit gelöschtem Kalk, welchem die Formel $Ca(OH)_2$ zukommt. Der Vorgang verläuft nach der Gleichung:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2\,NaOH + CaCO_3.$$

Über den Verlauf dieses Vorganges lässt sich nun Folgendes sagen: Während Natriumcarbonat und Natriumhydroxyd Stoffe sind, welche sich in Wasser sehr leicht lösen, ist Calciumhydroxyd nur sehr wenig, sein Carbonat nur spurenweise löslich. Letzteres nennt man „praktisch" unlöslich.

Bringen wir also Natriumcarbonat mit gelöschtem Kalk zusammen, so befinden sich in der Lösung die Ionen $Na^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$ (das Calcium ist zweiwertig, wie die Formel des Hydroxyds schon angibt), OH' und CO_3''. Betrachten wir ein bestimmtes Volumen der Lösung, so sind darin, infolge der beschriebenen Löslichkeitsverhältnisse des Na_2CO_3 und $Ca(OH)_2$ viel mehr CO_3''- und $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen vorhanden, als dem Löslichkeitsprodukt des Calciumcarbonats entspricht, und demzufolge wird dieses Salz sich abscheiden (siehe oben).

Hierdurch ist aber die Menge der in dem betrachteten Volumen Lösung vorhandenen $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen geringer geworden, als der Löslichkeit des Calciumhydroxyds bei der gegebenen Temperatur entspricht, und es wird so lange neues Calciumhydroxyd in Lösung gehen, bis die ursprüngliche Zahl Calciumionen wieder in dem betreffenden Volumen vorhanden ist. Diese Calciumionen werden wieder von den CO_3''-Ionen gefällt werden, und dieses Spiel wird sich so lange fortsetzen, bis in dem betreffenden

Volumen der Lösung an CO_3''-Ionen nur diejenige Anzahl übrig geblieben ist, die der Löslichkeit des $CaCO_3$ entspricht. Es sind also in der Lösung neben dieser (infolge der geringen Löslichkeit des $CaCO_3$) geringen Menge Ca''- und CO_3''-Ionen nur noch Na'- und OH'-Ionen vorhanden: wir haben eine Lösung von Natriumhydroxyd erhalten.

Diese Lösung lässt man absitzen oder filtriert sie und dampft die erhaltene „Lauge“ in gusseisernen Kesseln zur Trockne, denn dieses Material wird von der konzentrierten Natriumhydroxydlösung nur wenig angegriffen. Zur Reinigung des Rohproduktes löst man es in Alkohol; etwaige Verunreinigungen lösen sich darin (praktisch) nicht. Nach Filtration und Eindampfen erhält man dann den festen Stoff.

Auch lässt sich Natriumhydroxyd durch Elektrolyse einer Chlornatriumlösung darstellen, indem man das an der Anode sich bildende Chlor fortschafft. Das an der Kathode in Freiheit gesetzte Natrium wird sofort durch die Einwirkung des Wassers in Natriumhydroxyd verwandelt.

Das Natriumhydroxyd, auch Natronhydrat, Ätznatron oder schlechtweg Natron genannt, ist in reinem Zustande eine weisse, undurchsichtige Masse. Im Handel kommt es in Form von Stücken oder von Stäbchen vor. Seine Dichte beträgt 2·13 bei 15°.

Es löst sich unter bedeutender Wärmeentwicklung in Wasser und spaltet sich dabei sehr weitgehend in seine Ionen Na' und OH'; die Lösung reagiert also stark basisch. Sie ist farblos, da sowohl das Na'-Ion wie das OH'-Ion ungefärbt sind.

Bringt man eine wässerige Natronlösung auf die Haut, so wird diese angegriffen, und es entsteht ein eigentümliches, schlüpfriges Gefühl, wenn man mit dieser Lösung befeuchtete Finger aufeinander reibt.

An feuchter Luft zerfliesst das Natriumhydroxyd, weil die Dampfspannung seiner gesättigten Lösung bei gewöhnlicher Temperatur kleiner ist als der Druck des Wasserdampfes in der Luft (S. 62).

Ätznatron findet vielfach in der Technik Verwendung, so z. B. zur Darstellung der Seife.

Von den Halogenverbindungen des Natriums besprechen wir das

Natriumfluorid, NaF,

oder Fluornatrium nur mit wenigen Worten. Man kann es sich durch Neutralisieren von Flusssäure mit Natronlauge oder Natriumcarbonat darstellen. Es ist ein farbloses Salz, das sich in Wasser leicht löst. Man benutzt es in der Gärtechnik, sowie in der Medizin als Antiseptikum.

Achtzehnte Vorlesung.

Von grosser Bedeutung ist das

Natriumchlorid, *NaCl,*

oder Chlornatrium, auch Kochsalz genannt. Es findet sich in gelöstem Zustande im Meerwasser und in den Salzsolen. Diese letzteren sind Kochsalzlösungen, welche sich bilden, wenn Wasser im Boden mit Kochsalz in Berührung kommt, das sich an einigen Stellen der Erde abgelagert hat.

In festem Zustande findet sich das Chlornatrium als Steinsalz in vielen Gegenden in mächtigen Lagern, so z. B. in Stassfurt, in der Nähe von Reichenhall, in Hallstadt, Wieliczka usw.

Zur Gewinnung des Kochsalzes wird in den verschiedenen Gegenden verschieden verfahren. Man lässt entweder das Meerwasser, dessen Chlornatriumgehalt etwa 3% beträgt, durch die Sonnenwärme verdunsten, oder man löst das Steinsalz in Wasser und konzentriert die erhaltene Lösung in der Hitze. Die Löslichkeit des Kochsalzes in warmem Wasser ist nur sehr wenig grösser als die in kaltem (S. 8), die das Chlornatrium verunreinigenden Salze dagegen lösen sich in warmem Wasser bedeutend stärker, daher kristallisiert beim Eindampfen das Kochsalz zuerst aus, während die anderen Salze in der warmen Lösung verbleiben.

Das im Handel vorkommende Kochsalz hat oft verschiedenes Aussehen, und auch sein Geschmack ist nicht immer gleich. Die Grösse der Kristalle hängt mit den äusseren Bedingungen zusammen, unter welchen die Kristallisation stattgefunden hat, so z. B. mit der Konzentration der Lösung, aus welcher sich die Kristalle gebildet haben.

Der Geschmack des Kochsalzes wird von fremden, beigemischten Salzen — oft Magnesiumsalzen — bedingt.

Reines Kochsalz bleibt an der Luft trocken, chlormagnesiumhaltiges Salz dagegen wird feucht, da die Beimischung hygroskopisch ist.

Handelt es sich um die Herstellung eines sehr reinen Chlornatriums, so sättigt man eine gesättigte Lösung des gewöhnlichen Kochsalzes mit Chlorwasserstoff. In einer *NaCl*-Lösung besteht, wie wir wissen, ein Gleichgewicht zwischen den undissoziierten *NaCl*-Molekeln und den

Ionen $Na^{\cdot}$ und Cl', welche sich bei der Lösung gebildet haben. Führt man der Lösung Chlorionen zu durch Einleiten von Chlorwasserstoff, welcher in der wässerigen Lösung teilweise in $H^{\cdot}$-Ionen und Cl'-Ionen zerfällt, so befinden sich in der Volumeneinheit mehr Chlorionen, als dem Gleichgewicht bei der herrschenden Temperatur entspricht, denn es hat ja die Löslichkeit des $NaCl$ bei bestimmter Temperatur einen bestimmten Wert. Mit anderen Worten: Das Löslichkeitsprodukt des Chlornatriums bei der herrschenden Temperatur wird überschritten. Demzufolge wird sich der Überschuss an Cl'-Ionen mit den entsprechenden Mengen Natriumionen wieder zu undissoziiertem $NaCl$ verbinden. Da aber dann mehr $NaCl$ pro Volumeneinheit in der Lösung zugegen ist, als der Löslichkeit bei der herrschenden Temperatur entspricht, wird sich der Überschuss an Salz zu Boden setzen. Dies geschieht in Form feiner Kristalle, welche dann nach dem Entfernen der Salzsäure getrocknet werden.

Wir haben in dem hier beschriebenen Falle die Dissoziation des Chlornatriums „zurückgedrängt" durch Zusatz von Chlorionen; wir hätten diese Verminderung auch durch Zusatz von Natriumionen erreichen können, da es ja nur unser Zweck war, das Löslichkeitsprodukt des Chlornatriums zu überschreiten. Ganz allgemein lässt sich in derartigen Fällen die Dissoziation eines gelösten Salzes durch Zusatz eines seiner Ionen zurückdrängen. Da wir nun keine freien Ionen für sich zusetzen können, so nehmen wir statt ihrer einen Stoff, hier HCl, der in wässeriger Lösung das zuzusetzende Ion, hier Cl', liefert, und wir können demnach allgemein sagen: die Dissoziation eines gelösten Stoffes geht zurück, wenn wir der Lösung einen Stoff zusetzen, welcher mit ersterem ein Ion gemeinschaftlich hat. In unserem Fall ist das gemeinschaftliche Ion das Chlorion, welches ja sowohl in der $H^{\cdot}Cl'$, wie in der $Na^{\cdot}Cl'$-Lösung vorhanden ist.

Auch durch Neutralisieren einer Lösung von reinem Natriumhydroxyd mit reiner Salzsäure und nachherigem Eindampfen erhält man reines Chlornatrium.

Die Dichte des Natriumchlorids ist bei 15° 2·17. Es schmilzt bei 820°, bei welcher Temperatur es auch sich zu verflüchtigen anfängt. Für Wärmestrahlen ist es sehr „durchsichtig", d. h. es lässt dieselben fast ungeschwächt durch.

Kochsalz löst sich leicht in Wasser und zeigt, wie wir schon bemerkten (S. 8 und 243), die Eigentümlichkeit, dass seine Löslichkeit in warmem Wasser nur wenig grösser ist als in kaltem. Hundert Gewichtsteile Wasser lösen bei 0° 35·6, bei 20° 35·8, bei 100° 39·1, und

bei 109·7°, dem Siedepunkt der gesättigten Lösung, 40·3 Gewichtsteile des Salzes.

Chlornatrium ist ein unentbehrliches Nahrungsmittel sowohl für den Menschen wie für das Tier. Entsprechend der durchschnittlichen Kochsalzaufnahme mit der Nahrung beträgt die ausgeschiedene Menge Chlornatrium im Harn des gesunden Menschen 10 bis 15 g in 24 Stunden. Aber nicht nur als Genussmittel, sondern auch in der Technik wird Chlornatrium in ganz enormen Mengen verbraucht. Es sei hier z. B. nur an die bereits früher (S. 96) erörterte Herstellung des Chlorwasserstoffs erinnert.

Zu gewissen Zwecken wird bei physiologischen Arbeiten häufig eine wässerige Chlornatriumlösung benutzt, welcher man den Namen „physiologische Kochsalzlösung" beigelegt hat. Um ihre Anwendung und die der Anwendung zugrunde liegenden Prinzipien, die übrigens auch für die Chemie von hervorragender Bedeutung sind, verständlich zu machen, müssen wir hier etwas weiter ausholen.

Wir sahen bereits früher (S. 2), dass Zucker, wenn man ihn in einem Glase mit einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. mit Wasser übergiesst und dann das Ganze sich selbst überlässt, in Lösung geht. Wir sagten bereits damals, der Zucker zeige das Bestreben, sich in dem ganzen Lösungsmittel gleichmässig zu verteilen und ein homogenes Gemisch mit ihm zu bilden. Wir können uns den Lösungsvorgang auch dadurch veranschaulichen, dass wir sagen: der Zucker zeigt das Bestreben, sich zu dem Lösungsmittel, mit welchem er in Berührung ist, hin zu bewegen, oder, was auf dasselbe hinauskommt: das Lösungsmittel zieht den Zucker an. Die Bewegung des Zuckers in das Lösungsmittel nennt man Diffusion, der Zucker diffundiert also in das Wasser hinein.

Nun dürfte Ihnen aus der Physik her ein Prinzip bekannt sein, welches lehrt, dass Wirkung und Gegenwirkung der Grösse nach einander stets gleich sind, der Richtung nach aber entgegengesetzt. Dieses Prinzip lässt sich auch so ausdrücken: die Wirkungen, die zwei Körper aufeinander ausüben, sind stets gleich und von entgegengesetzter Richtung.

Wenden wir dieses Prinzip auf unser Beispiel an, so ergibt sich, dass die Anziehung, welche das Lösungsmittel auf den Zucker ausübt, eine gleichgrosse, jedoch entgegengesetzt gerichtete Anziehung des Zuckers auf das Lösungsmittel bedingt. Infolgedessen ist das Lösungsmittel seinerseits bestrebt, sich zu dem in Lösung gegangenen Zucker hin zu bewegen.

In Summa handelt es sich hier somit um zwei entgegengesetzte Strömungen, welche sich durch das Schema:

Zucker → Lösungsmittel (1)

und: Zucker ← Lösungsmittel (2)

veranschaulichen lassen.

Denken wir uns nun von unserer Zuckerlösung ein beliebiges Volumen derselben allseitig von einer Wand umgeben, die so beschaffen ist, dass sie die Bewegung der gelösten Zuckermoleküle hemmt, wohl aber den Molekeln des reinen Lösungsmittels, also des Wassers, den Durchgang gestattet. Es wird dann nur die durch das Schema (2) veranschaulichte Bewegung stattfinden können, d. h. nur das reine Lösungsmittel wird sich durch die Wand zum Zucker, bzw. zu der durch die Wand abgeschlossenen Lösung hinbewegen. Eine solche Wand, welche die Eigenschaft besitzt, dass sie von einer Lösung dem gelösten Stoffe den Durchgang nicht gestattet, wohl aber das reine Lösungsmittel frei hindurchtreten lässt, nennt man eine halbdurchlässige oder semipermeable Wand. Wir werden später Stoffe kennen lernen, aus welchen sich derartige semipermeable Wände herstellen lassen.

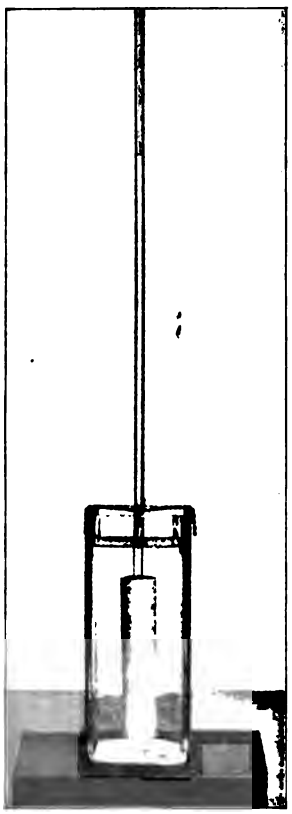


Fig. 55.

Soll die Bewegung des Lösungsmittels durch die semipermeable Wand hindurch zur Lösung verhindert werden, so müssen wir auf diese Lösung einen gewissen Druck ausüben. Dieser Druck, welcher also der Anziehung zwischen Lösung und reinem Lösungsmittel das Gleichgewicht hält, nennt man den osmotischen Druck der betreffenden Lösung.

Das soeben Gesagte lässt sich mittels des in Fig. 55 abgebildeten Apparates veranschaulichen, welchen man ein Osmometer nennt. In ein Glas, welches reines Wasser enthält, ist ein oben offener Tonzylinder eingetaucht. Man kann hierzu den unteren Teil einer Pasteur-Chamberlandschen Filterkerze (Fig. 2) verwenden. Auf der porösen Wand des Tonzylinders wird in geeigneter Weise eine sog. Niederschlagsmembran erzeugt, d. h. eine dünne Schicht (Membran) eines

Stoffes niedergeschlagen, welcher eine semipermeable Wand zu bilden vermag. Solch ein Stoff ist u. a. das später zu besprechende Kupfereisencyanür. Darauf füllt man die so vorbereitete Tonzelle bis an den Rand mit einer Zuckerlösung und verschliesst den Tonzylinder mittels eines Kautschukstopfens, der in einer Bohrung eine lange Glaskapillare trägt.

Nach unseren Darlegungen wird sich nunmehr das reine Lösungsmittel, das die Zelle umgibt, durch die semipermeable Wand hindurch zur eingeschlossenen Zuckerlösung begeben. Infolgedessen wird der Inhalt der Tonzelle in dem Kapillarrohr emporsteigen. Dies wird so lange dauern, bis der durch Einströmen des reinen Wassers in der Zelle entstehende hydrostatische Druck weiteres Eindringen von Wasser verhindert. Ist Gleichgewicht eingetreten, d. h. steigt der Meniskus in der Kapillare nicht höher, so ist dieser hydrostatische Druck gleich dem osmotischen Drucke der Lösung. Umgekehrt lässt sich der osmotische Druck der betreffenden Lösung messen, indem man den hydrostatischen Druck ermittelt, der nach Herstellung des Gleichgewichts herrscht.

Es erhebt sich nun die Frage: wie hängt die Steighöhe der Flüssigkeit in der Kapillare, bzw. der osmotische Druck der betreffenden Lösung, mit ihrer Konzentration zusammen, also mit der in der Volumeneinheit vorhandenen Anzahl Mole gelösten Zuckers?

Der Versuch, sowie die von van't Hoff (1886) entwickelte Theorie haben übereinstimmend ergeben, dass bei konstanter Temperatur der osmotische Druck einer verdünnten Lösung ihrer Konzentration proportional ist, oder, was auf dasselbe hinaus kommt, dass das Verhältnis $\frac{\text{Osmotischer Druck}}{\text{Konzentration}} = \text{Konstans}$ ist.

Nachstehende Tabelle enthält die Werte, welche man für den osmotischen Druck verschieden konzentrierter Zuckerlösungen bei ein und derselben Temperatur mittels des in Fig. 55 abgebildeten Osmometers gefunden hat.

Konzentration (C) (in Molen pro Liter)	Osmotischer Druck (P) in Atmosphären	Verhältnis $\frac{P}{C}$ = Konstans
0·10	2·40	24·0
0·20	4·94	24·7
0·25	6·05	24·2
0·30	7·23	24·1

Es sei hier daran erinnert, dass für verdünnte Gase analoge Beziehungen gelten: das Boylesche Gesetz sagt ja aus, dass bei konstanter Temperatur der Gasdruck einer gegebenen Gewichtsmenge eines verdünnten Gases seiner Konzentration proportional ist.

van 't Hoff hat weiter nachgewiesen, dass die Analogie zwischen dem Gasdruck eines verdünnten Gases und dem osmotischen Druck einer verdünnten Lösung eine sehr weitgehende ist, und dass sich den Gesetzen, welche das Verhalten verdünnter Gase beherrschen, vollständig analoge für den osmotischen Druck verdünnter Lösungen an die Seite stellen lassen.

Entsprechend dem Ihnen bekannten Gay-Lussacschen Gesetze, welches aussagt, dass bei konstant gehaltenem Volumen der Gasdruck einer gegebenen Gewichtsmenge eines verdünnten Gases der Temperaturzunahme proportional zunimmt, lässt sich für den osmotischen Druck einer verdünnten Lösung das folgende Gesetz aufstellen: bei konstantem Volumen nimmt der osmotische Druck einer gegebenen Gewichtsmenge eines gelösten Stoffes in verdünnter wässeriger Lösung der Temperaturzunahme proportional zu.

Schliesslich findet auch die Avogadrosche Regel, welche uns lehrt, dass sich bei gleichen Temperatur- und Druckverhältnissen in gleichen Raumteilen verschiedener, verdünnter Gase die gleiche Anzahl Molekeln befindet, ihr Analogon beim osmotischen Druck: van 't Hoff konnte nämlich nachweisen, dass bei gleicher Temperatur und gleichem osmotischen Druck sich in gleichen Raumteilen verschiedener, verdünnter Lösungen die gleiche Anzahl Molekeln gelösten Stoffes befinden. Aus dem soeben Gesagten können wir den Schluss ziehen, dass zwei verdünnte Lösungen, welche bei gleicher Temperatur denselben osmotischen Druck aufweisen, in gleichen Raumteilen dieselbe Anzahl Molekeln gelösten Stoffes enthalten, d. h. dass sie äquimolekular sind.

Fragt man nun weiter, ob denn die genannten „osmotischen Gesetze" für verdünnte wässerige Lösungen beliebiger Stoffe gelten, so ist diese Frage verneinend zu beantworten. Es hat sich herausgestellt, dass sie ohne weiteres nur für Nichtelektrolyte Gültigkeit besitzen. Bei den Elektrolyten treten gewisse Abweichungen ein, ähnlich den bereits bei der Besprechung der Gefrierpunktserniedrigung in Lösungen von Elektrolyten kennen gelernten. Diese letztere steht ja mit dem osmotischen Drucke der betreffenden Lösungen in nahem Zusammenhang. Beide Erscheinungen, die Erniedrigung des Gefrierpunkts sowohl wie der osmotische Druck hängen ja mit der Anzahl der in der Volumeneinheit der Lösung vorhandenen Molekeln gelösten Stoffes aufs engste zusammen. Ziehen wir indessen in Rechnung, wie wir es ja auch bei der Gefrierpunktserniedrigung taten, dass die Molekeln gelöster Elektrolyte in verdünnten Lösungen teilweise oder ganz in Ionen zerfallen sind, so verschwinden die genannten Abweichungen. Wir nehmen daher

auch hier an, dass jedes Ion sich in der Lösung wie eine selbständige Molekel verhält, d. h. dass es in gleicher Weise wie jede Molekel des gelösten Stoffes am Zustandekommen des osmotischen Druckes beiträgt.

Wir wollen hierauf jedoch nicht weiter eingehen und weisen vielmehr darauf hin, dass auch gewisse pflanzliche und tierische Membranen für bestimmte in Lösung vorhandene Stoffe undurchlässig sind, während sie reinem Wasser freien Durchgang gestatten.

Im Blute findet man gewisse Zellen, welchen man den Namen „rote Blutkörperchen" beigelegt hat. Sie bestehen aus einer äusseren Begrenzungsschicht, die die in den Zellen gelöst vorhandenen Salze und Kolloide zurückhält, das Wasser indessen hindurchlässt. Unter diesen Kolloiden ist in erster Linie der rote Blutfarbstoff zu nennen, welchem die genannten Zellen ihren Namen verdanken. Die roten Blutkörperchen sind also in gewisser Hinsicht dem in Fig. 55 abgebildeten Apparate zu vergleichen. Bringt man sie in eine verdünnte Chlornatriumlösung, deren osmotischer Druck grösser ist als der des flüssigen Zellinhalts, so werden sie Wasser an die umgebende Lösung abgeben und infolgedessen zusammenschrumpfen.

Werden die roten Blutkörperchen dagegen in eine sehr verdünnte Kochsalzlösung gebracht oder auch gleich in reines Wasser, jedenfalls also in Lösungen, deren osmotischer Druck geringer ist als der des flüssigen Blutkörpercheninhaltes, so werden sie quellen und endlich zerplatzen. Dass die Zerstörung eingetreten, lässt sich an der Rotfärbung der umgebenden Flüssigkeit erkennen, denn der rote Blutfarbstoff tritt unter diesen Verhältnissen aus den Blutkörperchen in die Lösung über. Eine Chlornatriumlösung, welche weder Quellung, noch Zusammenschrumpfen der roten Blutkörperchen hervorruft, welche demnach die tierische Zelle ganz unverändert lässt, nennt man eine „physiologische Kochsalzlösung". Handelt es sich um die roten Blutkörperchen des Menschenblutes, so enthält die erforderliche Kochsalzlösung 0·9% *NaCl*, d. i. also

$$\frac{0{\cdot}9}{58{\cdot}50} = 0{\cdot}015 \text{ Mole } NaCl \text{ auf } 100\,g \text{ Wasser.}$$

Natriumbromid, *NaBr*,

(Bromnatrium), welches in vielen Hinsichten dem Chlornatrium ähnlich ist, wird in der Natur als solches gefunden; es kristallisiert bei gewöhnlicher Temperatur mit zwei Molekeln Kristallwasser, aus einer heissen Lösung aber wasserfrei aus. Es ist ein weisses Salz, das in Wasser leicht löslich ist.

Man verwendet es im Laboratorium oft zur Erzeugung monochro-

matischer gelber Flammen, indem man das Salz in einer entleuchteten Bunsenflamme verdampfen lässt. Auch in der Medizin findet das Salz Verwendung.

Natriumjodid, NaJ,

(Jodnatrium), das sich in vielen Gewässern findet, verflüchtigt sich noch leichter als Bromnatrium. Es ist in Wasser sehr löslich und vermag, wie das Bromid, Kristalle von verschiedenem Kristallwassergehalt zu liefern. Weil das Jod, wie wir früher gesehen haben (S. 116), mit Jodnatrium eine in Wasser leicht lösliche Verbindung von der Zusammensetzung NaJ_3 gibt, benutzt man es in der analytischen Chemie zur Darstellung von Jodlösungen (S. 115 und 143). Im Laboratorium findet es Verwendung zur Darstellung anderer, weniger löslicher Jodide. In der Medizin ist es ebenfalls im Gebrauch.

Von den Natriumsalzen, welche sich von den Halogen-Sauerstoffsäuren ableiten, erwähnen wir nur das

Natriumhypochlorit, $NaOCl$,

dessen wässerige Lösung unter dem Namen Eau de Labarraque in den Handel kommt und sich darstellen lässt durch Einleiten von Chlor in eine verdünnte wässerige Ätznatronlösung von gewöhnlicher Temperatur (S. 101), oder durch Elektrolyse einer abgekühlten Chlornatriumlösung, wobei das an der Anode frei werdende Chlor auf das an der Kathode gebildete Natriumhydroxyd einwirkt.

Das Natriumhypochlorit findet im Laboratorium als oxydierendes und chlorierendes Agens, in der Technik zum Bleichen Verwendung (S. 103). Durch Einleiten von Chlor in eine heisse konzentrierte Natronlauge erhält man Natriumchlorat, $NaClO_3$, das sich als leichtlösliches Salz durch Einengen der Lösung abscheiden lässt.

Natriumperchlorat, $NaClO_4$,

bildet eine Verunreinigung des Chilesalpeters. Es ist für die Pflanzen ein heftiges Gift, und hierauf ist beim Gebrauch des Chilesalpeters als Düngemittel zu achten.

Natriumhypobromit, $NaOBr$,

erhält man, gemischt mit $NaBr$, in Lösung, durch Einwirkung von Brom auf verdünnte Natronlauge. Man benutzt die entstandene Lösung, Bromlauge genannt, in der organischen Chemie unter anderem zu Oxydationen und Bromierungen.

Mit Schwefel gibt Natrium eine Reihe von Verbindungen (S. 129), welche zum Teil auch in gelöstem Zustande in einigen Mineralquellen vorkommen. Man erhält sie durch Einwirkung von metallischem Natrium auf Schwefel, sowie von Schwefelwasserstoff auf Natriumhydroxyd. Glüht man Natriumsulfat, Na_2SO_4, mit Kohle, so wird es reduziert unter Bildung von Na_2S, Natriumsulfid. Die Natriumpolysulfide finden in der Medizin, unter anderem zu Bädern, Verwendung.

Auch viele von den Sauerstoffsäuren des Schwefels abgeleitete Natriumsalze sind wichtig. Leitet man in eine Lösung von Natriumhydroxyd Schwefeldioxyd ein, so bilden sich, je nach der Menge desselben, das neutrale oder das saure Natriumsulfit. Statt der Natronlauge kann man auch eine Natriumcarbonatlösung verwenden, es entwickelt sich dann ausserdem Kohlendioxyd, nach der Gleichung:

$$Na_2CO_3 + SO_2 = Na_2SO_3 + CO_2.$$

Das

Natriumsulfit, Na_2SO_3,

kristallisiert aus der warmen Lösung mit 7 Molekeln Wasser. Das Salz findet in der Photographie Verwendung. Das saure Natriumsulfit oder Natriumbisulfit, $NaHSO_3$, dessen konzentrierte Lösung unter dem Namen „Sulfitlauge“ in den Handel gelangt, bildet mit Wasser verschiedene Verbindungen. Es findet im Laboratorium (S. 132) sowie in der Technik Verwendung.

Diese schwefligsauren Salze oxydieren sich leicht an der Luft und gehen dabei in Sulfate, die höheren Sauerstoffverbindungen, über. Um ihre Lösungen haltbarer zu machen, versetzt man sie mit einer kleinen Menge Alkohol, der die Oxydation katalytisch verzögert, wie er auch (S. 212) der Oxydation des Chloroforms vorbeugt.

Ein sehr wichtiges Salz ist das

Natriumsulfat, Na_2SO_4.

Schon 1658 wurde es von Glauber beschrieben. Er erhielt es als Rückstand bei der Darstellung des Chlorwasserstoffs aus Kochsalz und Schwefelsäure und empfahl es unter dem Namen Sal mirabile als Abführmittel. Das mit 10 Molekeln Wasser kristallisierende Salz $Na_2SO_4.10H_2O$ ist noch jetzt allgemein als Glaubersalz bekannt. In der Natur findet es sich sehr verbreitet, entweder für sich oder mit anderen Salzen in komplizierteren Verbindungen. In gelöstem Zustande kommt es in vielen Mineralwässern (Karlsbad) vor. In der Technik stellt man es durch Erhitzen von Kochsalz mit Schwefelsäure dar.

Das Natriumsulfat kristallisiert bei gewöhnlicher Temperatur mit 10 Molekeln Wasser in grossen, durchsichtigen Kristallen, welche an der Luft Wasser verlieren (d. h. verwittern) und zu Pulver zerfallen.

Überdies kennt man noch ein Salz mit 7 Molekeln Wasser, das sich bei niedriger Temperatur bildet.

Da die Löslichkeitsverhältnisse des Glaubersalzes, bzw. seines Anhydrids, d. h. des kristallwasserfreien Salzes, sehr interessant und allgemeiner Art sind, wollen wir dieselben etwas näher betrachten.

Bereiten wir bei verschiedenen Temperaturen, z. B. von 0° an, gesättigte Lösungen von Glaubersalz, $Na_2SO_4 . 10H_2O$, so ergibt sich aus der Bestimmung ihrer Zusammensetzung, dass zwischen 0° und 33° die Löslichkeit des Salzes mit steigender Temperatur stets zunimmt (Fig. 56, Kurve au). Setzen wir unsere Löslichkeitsbestimmungen auch oberhalb 33° fort, so stellt sich heraus, dass die Löslichkeitskurve oberhalb dieser Temperatur (ue) mit der ersten Kurve (au) nicht eine kontinuierlich verlaufende Linie bildet, sondern dass bei 33° ein Knick vorhanden ist, d. h. dass die Änderung der Löslichkeit pro Grad von 33° an plötzlich einen ganz anderen Wert hat als bis dahin.

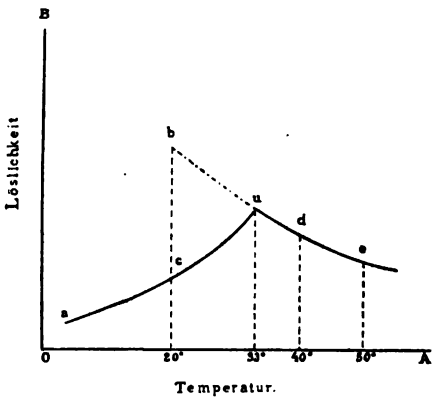


Fig. 56.

So lieferten entsprechende Bestimmungen folgende Zahlen, welche angeben, wieviel Gramme Salz pro 100 g Wasser in der gesättigten Lösung vorhanden sind:

Sättigung an $Na_2SO_4 . 10H_2O$		Sättigung an Na_2SO_4	
31·84°	40	32·65°	49·78
32·65°	49·78	50°	47

Die Änderung der Löslichkeit pro Grad ist also:

$$\frac{49{\cdot}78 - 40}{0{\cdot}81} = 12{\cdot}1, \qquad \text{bzw.} \qquad \frac{47 - 49{\cdot}78}{17{\cdot}35} = -0{\cdot}16.$$

Nehmen wir das Salz, welches oberhalb 33° in der gesättigten Lösung am Boden liegt, heraus und stellen durch Analyse seine Zusammensetzung fest, so finden wir, dass dasselbe nicht mehr $Na_2SO_4 . 10H_2O$ (Glaubersalz) ist, sondern dass wir es mit einem anderen Salze, dem Na_2SO_4-Anhydrid zu tun haben.

Wir können also sagen: oberhalb 33° ist das Glaubersalz nicht existenzfähig, es wandelt sich dann in sein Anhydrid um. Dieses Salz hat seine eigene Löslichkeit (bzw. Löslichkeitskurve; *ue* in Fig. 56). Der erwähnte Knick bei 33° rührt also daher, dass bei dieser Temperatur ein anderer Bodenkörper auftritt.

Hat sich das Glaubersalz durch Erwärmen auf mehr als 33° in das Anhydrid umgewandelt (unter gleichzeitiger Abspaltung der 10 Molekeln Kristallwasser), und kühlt man das neu entstandene System unter diese Temperatur ab, so wird das Kristallwasser von dem Anhydrid wieder aufgenommen, unter Rückbildung des Hydrats, des Glaubersalzes. Diesen umkehrbaren (reversiblen) Vorgang können wir durch das Schema:

$$Na_2SO_4 . 10H_2O \rightleftarrows Na_2SO_4 + 10H_2O$$

zum Ausdruck bringen.

Nennen wir das links vom $\rightleftarrows$ Zeichen stehende System das erste System, das rechts stehende das zweite, so können wir das soeben Gesagte auch so ausdrücken: während Glaubersalz sich oberhalb 33° völlig in das zweite System umwandelt, wird umgekehrt unterhalb dieser Temperatur aus dem zweiten System so lange Glaubersalz entstehen, bis das zweite System völlig verschwunden ist. Bei 33° können beide Systeme nebeneinander bestehen bleiben. Diese Temperatur, oberhalb welcher sich das Glaubersalz in das Anhydrid umwandelt, nennt man die Umwandlungstemperatur des Glaubersalzes.

Beim Vergleich des beschriebenen Vorganges mit dem Übergang von Eis in Wasser (bei 0°, S. 35), bzw. mit der Umwandlung des rhombischen Schwefels in die monokline Modifikation (bei 95·6°, S. 118) springt sofort die weitgehende Analogie dieser Umsetzungen in die Augen. Diese Analogie lässt sich aber auch noch weiter verfolgen: kühlen wir das zweite System in einem Gefässe sehr langsam unter die Umwandlungstemperatur ab, indem wir dafür Sorge tragen, dass die Gegenwart von „Keimen", d. h. selbst winzigen Kristallen des ersten Systems völlig ausgeschlossen bleibt, so können wir auch unterhalb dieser Temperatur das Anhydrid als Bodenkörper erhalten. Es befindet sich dann aber im metastabilen Zustand: eine äusserst geringe Spur Glaubersalz genügt, um die völlige Umwandlung des Anhydrids in $Na_2SO_4 . 10H_2O$ herbeizuführen. Aus Fig. 56 ersehen wir, dass bei der Umwandlungstemperatur die Löslichkeiten der beiden Systeme, welche sich ineinander umwandeln können, gleich sind; es schneiden sich dort die Löslichkeitskurven der beiden Systeme.

Zur Erläuterung des soeben Gesagten wollen wir noch einen speziellen Fall etwas näher betrachten.

Kühlen wir eine in bezug auf Na_2SO_4 bei z. B. 50° gesättigte Lösung, welche mit überschüssigem Na_2SO_4 in Berührung ist, unter die Umwandlungstemperatur ab, so lässt sich also, falls man Keime von $Na_2SO_4.10\,H_2O$ fern hält, die Kurve nach *b* hin verfolgen, d. h. es lassen sich gesättigte Lösungen von Na_2SO_4 auch unterhalb der Umwandlungstemperatur herstellen. Der Punkt *b* z. B. gibt die Zusammensetzung einer derartigen Lösung bei 20° an. Dieselbe ist, wie sich aus Fig. 56 ergibt, in bezug auf $Na_2SO_4.10\,H_2O$ übersättigt. Die Zusammensetzung der gesättigten Glaubersalzlösung wird ja bei 20° durch den Punkt *c* angegeben; auf der Kurve *ub* befindet man sich mithin im metastabilen Gebiet des Anhydrids. Bringt man jetzt einen Glaubersalzkristall in diese Lösung, so wird sich der Bodenkörper (unter Wasseraufnahme) sofort in Glaubersalz umwandeln, und es wird infolgedessen so viel davon auskristallisieren, dass die Lösung denjenigen Gehalt erreicht, welcher dem Punkte *c* entspricht.

Die hier am Glaubersalz beschriebenen Erscheinungen findet man mutatis mutandis auch bei anderen kristallwasserhaltigen Salzen wieder.

Das Glaubersalz wird in der Medizin, sowie in der Technik verwendet. Bisweilen wird es zur Verfälschung des Natriumcarbonats benutzt. Das wasserfreie Natriumsulfat wird in der organischen Chemie als Trockenmittel für gewisse Flüssigkeiten gebraucht, da es unterhalb 33° begierig das ihm entzogene Kristallwasser wieder aufnimmt.

Das saure Natriumsulfat oder Natriumbisulfat, $NaHSO_4$, entsteht, wenn man das neutrale Salz mit Schwefelsäure erhitzt. Bei höherer Temperatur liefert es unter Wasserverlust das Natriumpyrosulfat, $Na_2S_2O_7$, nach der Gleichung:

$$2\,NaHSO_4 = Na_2S_2O_7 + H_2O.$$

Das Natriumsalz der Thioschwefelsäure,

Natriumthiosulfat, $Na_2S_2O_3$,

auch fälschlich (S. 142) unterschwefligsaures Natrium genannt, wird nach der schon früher (S. 142) mitgeteilten Methode durch Kochen einer Natriumsulfitlösung mit Schwefel dargestellt. Es kristallisiert bei gewöhnlicher Temperatur mit 5 Molekeln Wasser in durchsichtigen, farblosen Kristallen, welche sich in Wasser leicht lösen. Es wird wegen seiner Eigenschaft, gewisse Silbersalze zu lösen, in der Photographie verwendet. Hierauf werden wir später, bei der Besprechung des Silbers, noch weiter eingehen. In der Technik gebraucht man es unter dem Namen Antichlor (S. 143). In der Massanalyse dient es zur Bestimmung freien Jods, wie bei der Besprechung der Thioschwefelsäure (S. 143) schon mitgeteilt wurde.

Das Natriumsalz der Salpetersäure, das

Natriumnitrat, $NaNO_3$,

findet sich in mächtigen Lagern in Südamerika und kommt unter dem Namen Chilesalpeter in den Handel, nachdem es durch Umkristallisieren von seinen üblichen Begleitern Natriumperchlorat (S. 107) und anderen Salzen getrennt worden ist.

Es ist hygroskopisch und in Wasser sehr leicht löslich. Seine Löslichkeit bei 20° ist 88 g Salz in 100 g Wasser.

Seiner Verwendung zu Düngezwecken sowie zur Darstellung von Salpetersäure ist schon früher gedacht worden.

Von der dreibasischen Phosphorsäure lassen sich drei Natriumsalze ableiten, von welchen das wichtigste und bekannteste das

Dinatriumphosphat, Na_2HPO_4,

ist. Es kristallisiert bei gewöhnlicher Temperatur mit 12 Molekeln Wasser und bildet sich beim Zusammenbringen von Phosphorsäure mit Natronlauge. In der analytischen Praxis findet es häufig Verwendung.

Unter dem Namen Tinkal kommt das Natriumsalz der Pyroborsäure (S. 192) in der Natur vor, das, wenn man es aus Borsäure und Natriumcarbonat künstlich darstellt, den Namen

Borax, $Na_2B_4O_7$,

führt. Man erhält es mit 5 oder 10 Molekeln Wasser, je nachdem man es oberhalb oder unterhalb 56° auskristallisieren lässt. Diese Temperatur ist also die Umwandlungstemperatur des Salzes.

Beim Erhitzen bläht sich der Borax unter Wasserverlust zunächst stark auf; erhitzt man weiter, so schmilzt das Salz zu einem klaren Glase. Im geschmolzenen Zustande ist es imstande, Metalloxyde zu lösen, und bildet damit oft gefärbte Gläser.

Aus der Farbe, welche eine sog. Boraxperle, d. h. die Lösung eines Metalloxyds in einem perlenförmigen Boraxglas, an einer Platinöse in der Bunsenflamme annimmt, kann man oft auf die Natur des benutzten Metalloxyds schliessen; deshalb benutzt man solche „Perlen“ in der analytischen Chemie.

In der Technik findet Borax Verwendung. Auch bedient man sich seiner beim Löten; bei diesem Vorgange hat man zunächst die zusammen zu lötenden Gegenstände vollkommen blank zu reiben, damit sie sich auch mit dem Lote vereinigen können. Der Borax löst vorhandene Metalloxyde und schützt ausserdem die Lötstellen vor Oxydation.

Nächst dem Kochsalz ist das jetzt zu besprechende

Natriumcarbonat, Na_2CO_3,

wohl das wichtigste der Natriumsalze. Im täglichen Leben wird es Soda genannt. Bis zu Ende des 18. Jahrhunderts wurde dieses Salz, das verhältnismässig selten in der Natur vorkommt, aus der Asche von Seepflanzen gewonnen. Ein 1789 von Leblanc entdecktes Verfahren ermöglicht es, diese Verbindung aus Kochsalz darzustellen. Das Kochsalz wird erst durch Erhitzen mit Schwefelsäure in Natriumsulfat verwandelt, und dieses wird dann mit Steinkohlen und Calciumcarbonat geglüht. Es vollziehen sich dabei folgende Reaktionen:

$$Na_2SO_4 + 4\,C = 4\,CO + Na_2S,$$
$$Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS.$$

Die Kohle reduziert also das Natriumsulfat zu Sulfid, und dieses reagiert mit dem Calciumcarbonat unter Bildung von Natriumcarbonat und Calciumsulfid. Letzteres bleibt beim Auslaugen mit Wasser infolge seiner Schwerlöslichkeit zurück.

Nach einem anderen, jetzt vielfach angewendeten Verfahren, das von Solvay ausgearbeitet wurde, stellt man Soda dar durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf eine Kochsalzlösung, in welche Ammoniak eingeleitet wird. Es bildet sich saures Ammoniumcarbonat, $NH_4.HCO_3$, das mit dem Kochsalz Ammoniumchlorid, NH_4Cl, und saures Natriumcarbonat (Natriumbicarbonat) bildet, nach der Gleichung:

$$NH_4.HCO_3 + NaCl = NaHCO_3 + NH_4Cl.$$

Das Bicarbonat kristallisiert aus und wird von der Chlorammoniumlösung getrennt.

Durch Erhitzen geht das gewonnene saure Natriumcarbonat unter Wasser- und Kohlendioxydverlust in Natriumcarbonat über:

$$2\,NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Das entwickelte Kohlendioxyd wird wieder verwendet, um mit dem inzwischen mittels Kalk aus dem Chlorammonium dargestellten Ammoniak wieder auf Kochsalz einzuwirken.

Natriumcarbonat kristallisiert bei gewöhnlicher Temperatur mit 10 Molekeln Wasser; die Kristalle verwittern an der Luft und lösen sich leicht in Wasser. Es bildet aber auch noch Kristalle von anderem Kristallwassergehalt. Auch von diesen Salzen hat jedes seine eigene Löslichkeit und gibt dadurch Anlass zu ähnlichen Erscheinungen, wie wir sie beim Glaubersalz kennen gelernt haben.

Das wasserfreie Salz schmilzt bei etwa 850°.

Die Lösung des Natriumcarbonats reagiert, weil das Salz stark hydrolytisch gespalten ist, stark basisch. Die Soda wird im Laboratorium sowie in der Technik vielfach verwendet, so z. B. zur Darstellung vieler anderer Natriumsalze, in Bleichereien, in der Glasindustrie usw.

Leitet man in eine konzentrierte wässerige Lösung von Natriumcarbonat Kohlendioxyd ein, so kristallisiert

Natriumbicarbonat, $NaHCO_3$,

aus. Es bildet gewöhnlich ein weisses Pulver. Bei 10° lösen 100 g Wasser etwa 8 g des Salzes. Beim Erhitzen verliert es, wie erwähnt, Kohlendioxyd und geht in das neutrale Salz über. Auch aus dem feuchten Salz oder aus der Lösung des Salzes entweicht Kohlendioxyd. Die Lösung rötet Lackmus.

Das Natriumbicarbonat findet in der Medizin Verwendung, unter anderem zum Neutralisieren zu starker Säureabscheidung im Magen.

Im Laboratorium benutzt man es zur Herstellung von reinem Natriumcarbonat, das zur Bestimmung des Titers starker Säuren verwendet wird. So lässt sich z. B. der Titer einer Salzsäurelösung bequem mittels einer Natriumcarbonatlösung von bekanntem Gehalt bestimmen, wenn man als Indikator das Methylorange benutzt, einen organischen Farbstoff. Fügt man zu einer alkalischen Lösung Methylorange, so färbt sie sich gelb; beim Ansäuern mit einer starken Säure geht die Farbe in rosa über. Man titriert bis zur Zwischenstufe „zwiebelrot" welche sich gut erkennen lässt.

Die Bildungsweise und die Eigenschaften des Natriumsilikats haben wir schon beim Silicium behandelt (S. 229). Nur sei hier noch erwähnt, dass seine wässerige Lösung in der Technik verwendet wird, u. a. zum Bestreichen leicht entzündlicher Gegenstände, welche dadurch weniger leicht Feuer fangen.

Da das Natriumion mit allen Anionen, wie Cl', NO_3', SO_4'' usw. in Wasser lösliche Verbindungen bildet, ist der Nachweis des Natriums durch Erzeugung eines (praktisch) unlöslichen Niederschlages einer Natriumverbindung nicht möglich. Bringt man aber eine Natriumverbindung an einem Platindraht in die nicht leuchtende Flamme eines Bunsenbrenners, so nimmt dieselbe eine gelbe Färbung an. Äusserst geringe Spuren (von der Grössenordnung 3×10^{-6} mg) genügen, um noch eine deutliche Färbung hervorzubringen.

Neunzehnte Vorlesung.

Ebenso wie das in unserer vorangehenden Vorlesung behandelte Natrium hat das mit ihm nahe verwandte

Kalium ($K = 39{\cdot}15$),

wie wir sogleich sehen werden, die grösste Neigung, sich mit anderen Elementen zu verbinden. Es wird deshalb niemals frei in der Natur gefunden. Sehr verbreitet ist es aber in Form seiner Verbindungen, und man findet es nicht nur als Bestandteil vieler Gesteine und des fruchtbaren Ackerbodens, sondern auch in vielen Gewässern, sowie in riesigen Mengen abgelagert in den Salzlagern Stassfurts. Die Asche der Landpflanzen, welche zu ihrer Entwicklung der Kaliumsalze bedürfen, ist immer kaliumhaltig. Im Tierkörper sind Kaliumverbindungen selten, jedoch ist es im Farbstoff des Blutes enthalten.

Davy entdeckte dieses Metall 1807. Er erhielt es durch Elektrolyse von geschmolzenem Kaliumhydroxyd. Später wurde es technisch durch Reduktion von Kaliumcarbonat bei Glühhitze mittels Kohle dargestellt, nach der Gleichung:

$$K_2CO_3 + 2\,C = 3\,CO + 2\,K.$$

Das gebildete Kalium verflüchtigt sich und wird so schnell wie möglich in Vorlagen abgekühlt.

Es bildet sich bei dieser Darstellungsmethode oft eine Verbindung des Kaliums mit dem Kohlenoxyd, welche sehr explosiv ist. Derartigen Verbindungen von Metallen mit Kohlenoxyd werden wir später noch begegnen. In den letzten Jahren wird das Kalium auch fabrikmässig durch Elektrolyse des Kaliumhydroxyds dargestellt.

Kalium ist ein weisses, silberglänzendes Metall, das sich in schönen Kristallen erhalten lässt.

Es schmilzt bei 62·5° und siedet bei 758°. Seine Dämpfe sind schön grün gefärbt. Seine Dichte bei 15° ist 0·87. Kalium und seine Verbindungen erteilen einer farblosen Bunsenflamme eine violette Farbe; diese Eigenschaft lässt sich zum Nachweis derselben verwenden. Bei niedriger Temperatur ist das Kalium spröde, bei gewöhnlicher Tempe-

ratur aber so weich, dass es sich schneiden lässt. Ebenso wie das Natrium ändert es sich nicht an vollkommen trockener Luft; bei Gegenwart von Spuren Feuchtigkeit aber oxydiert es sich sehr rasch unter Bildung von Kaliumhydroxyd. Man bewahrt es ebenso wie das Natrium unter Steinöl auf.

Mit Wasserstoff bildet das Kalium eine Verbindung von der Zusammensetzung KH. Sie lässt sich wie die analoge Natriumverbindung erhalten, wenn man das Metall in einem Wasserstoffstrom erhitzt. Die Halogene verbinden sich mit Kalium sehr leicht, ebenso der Schwefel.

Mit Wasser reagiert das Metall äusserst heftig, unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von Kaliumhydroxyd, das im Wasser gelöst bleibt. Mit Quecksilber bildet es ebenso wie das Natrium Amalgame. Die Legierung des Kaliums mit Natrium ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig.

Metallisches Kalium findet nur wenig Verwendung, da man es in den meisten Fällen durch das billigere Natrium ersetzen kann.

Die Verbindungen des Kaliums sind denen des Natriums in vielen Hinsichten so ähnlich, dass wir uns bei der Besprechung derselben kurz fassen können.

In wässeriger Lösung sind die Kaliumverbindungen, ebenso wie die Verbindungen des Natriums, stark dissoziiert. Da das Kaliumion farblos ist, so sind es seine Lösungen gleichfalls, wenn kein gefärbtes Anion vorhanden ist. Kaliumionen sind, im Gegensatz zu Natriumionen, in grösseren Mengen giftig.

Erhitzt man Kalium in trockenem Sauerstoff, so bildet sich das Kaliumperoxyd, das bisher ebensowenig genau studiert wurde, wie das Kaliumoxyd.

Von sehr grosser Bedeutung ist das

Kaliumhydroxyd, KOH,

welches auch Kalihydrat, Ätzkali oder schlechtweg Kali genannt wird.

Nach der Entdeckung des Kaliums durch Davy sah man es erst als ein einfaches Oxyd an, bis mehrere Chemiker im Anfang des 19. Jahrhunderts seine wahre Natur feststellten.

Zu seiner Darstellung verfährt man wie beim Natriumhydroxyd, indem man eine verdünnte Lösung von Kaliumcarbonat, K_2CO_3, mit gelöschtem Kalk kocht:

$$K_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2\,KOH + CaCO_3.$$

Der Vorgang verläuft völlig wie der beim Natriumhydroxyd auseinandergesetzte (S. 241).

Die erhaltene Lösung des Kaliumhydroxyds wird in eisernen Apparaten eingedampft, nachdem sich das unlösliche Calciumcarbonat abgesetzt hat. Es kommt in Form von Stücken oder Stangen in den Handel.

Nach neueren Verfahren stellt man es durch Elektrolyse einer Chlorkaliumlösung in dazu geeigneten Apparaten dar.

Um das käufliche Kali zu reinigen, löst man es in Alkohol, wobei die Verunreinigungen ungelöst zurückbleiben, und dampft die klare Lösung in einer Silber- oder Nickelschale ein (S. 238).

Kaliumhydroxyd bildet eine spröde, weisse, kristallinische Masse, die bei Rotglühhitze schmilzt. Seine Dichte ist etwa 2·1 bei 15°. An feuchter Luft zieht es begierig Wasser an und zerfliesst, weil es in Wasser sehr leicht löslich ist. 100 g Wasser lösen bei 15° 107 g *KOH*.

In seinen wässerigen Lösungen ist das *KOH* weitgehend in die Ionen $K^{\cdot}$ und OH' gespalten, und sie reagieren dementsprechend stark alkalisch. Bei der Lösung wird viel Wärme frei. Die Lösung erzeugt zwischen den Fingern dasselbe schlüpfrige Gefühl, von welchem beim Natriumhydroxyd die Rede war (S. 242).

Das Kaliumhydroxyd kristallisiert, wenn man eine oberhalb 32° gesättigte Lösung unter diese Temperatur abkühlt, mit 2 Molekeln Kristallwasser; oberhalb dieser Temperatur entsteht aus der Lösung beim Einengen $KOH.1H_2O$. Es liegen hier also ähnliche Verhältnisse vor wie beim Natriumsulfat: 32° ist die Umwandlungstemperatur des $KOH.2H_2O$, bzw. des $KOH.1H_2O$.

In der Chemie findet das Kaliumhydroxyd vielfache Verwendung, so z. B. als Trockenmittel, zur Absorption von Kohlendioxyd (Fig. 49), das begierig unter Bildung von Kaliumcarbonat, K_2CO_3, aufgenommen wird, ferner zur Darstellung vieler Kaliumsalze usw. In der Technik werden grosse Mengen verbraucht zur Darstellung der weichen Seife. Als Ätzmittel findet es in der Medizin Verwendung.

Von den Halogenverbindungen des Kaliums findet sich das

Kaliumchlorid, *KCl*,

oder Chlorkalium, das 1762 zuerst von Marggraf vom Chlornatrium unterschieden wurde, in der Natur unter dem Namen Sylvin; ferner kommt es mit anderen Chloriden zusammen in den Salzlagern von Stassfurt vor, so z. B. als Carnallit, dem wir beim Magnesium noch begegnen werden.

Das Chlorkalium ist ein farbloses Salz, das sich vom Chlornatrium

unter anderem dadurch unterscheidet, dass seine Löslichkeit mit der Temperatur viel stärker zunimmt. Dieselbe beträgt bei 0° etwa 28, bei 100° etwa das Doppelte. Die Dichte des *KCl* ist bei 15° 1·98.

Das Chlorkalium findet ausgedehnte Verwendung als Düngemittel, zumal in Form der billigen sog. Abraumsalze von Stassfurt, um arme Ackerböden an leicht aufnehmbaren Kaliumverbindungen zu bereichern.

Kaliumbromid, *KBr*,

oder Bromkalium findet zu denselben Zwecken Verwendung wie das Natriumbromid, dem es sehr ähnlich ist. Es wurde von Balard, dem Entdecker des Broms, zuerst beschrieben. Seine Löslichkeit bei 20° ist 65.

Kaliumjodid, *KJ*,

oder Jodkalium, welches in vielen Mineralwässern vorkommt, wurde von Gay-Lussac zuerst dargestellt. Man erhält es bequem durch Einwirkung von Jod auf Eisen in Gegenwart von Wasser, wobei Eisenjodür, FeJ_2, gebildet wird, das man darauf mit Kaliumcarbonat zersetzt, nach der Gleichung:

$$FeJ_2 + K_2CO_3 = 2\,KJ + FeCO_3.$$

Das gebildete Eisencarbonat bleibt ungelöst zurück.

Das Jodkalium bildet gewöhnlich grosse, farblose, würfelförmige Kristalle, welche sich sehr leicht in Wasser lösen. Die Löslichkeit bei 0° beträgt etwa 128. Die Lösung des Salzes ist farblos und völlig neutral. Zu bemerken ist, dass wässerige Jodkaliumlösungen sich beim Aufbewahren leicht gelblich färben infolge Bildung von Spuren Jod, welche durch Einwirkung des Luftsauerstoffs aus dem Jodid in Freiheit gesetzt werden. In der Medizin, sowie in der Jodometrie (S. 143) und Photographie findet das Salz ausgedehnte Anwendung. Mit Jod gibt es, ähnlich wie das *NaJ*, eine Verbindung von der Zusammensetzung KJ_3, die sich in Wasser löst.

Kaliumhypochlorit, *KClO*,

ist ebenso wie das entsprechende Natriumsalz nur in Lösung bekannt. Es wird unter dem Namen Eau de Javelle als Bleichmittel benutzt. Man stellt es entweder durch Einleiten von Chlor in verdünnte Kalilauge dar oder durch Elektrolyse einer Chlorkaliumlösung.

Von grösserem Interesse ist das zuerst von Berthollet 1786 richtig charakterisierte

Kaliumchlorat, $KClO_3$,

dessen Bildung aus Chlor und konzentrierter Kalilauge oder durch Elektrolyse von Chlorkaliumlösungen wir schon bei der Behandlung der Chlorsäure gedachten (S. 104). Es bildet farblose, wasserfreie Kristalle, welche bei 370° schmelzen. In kaltem Wasser löst sich das Salz nur wenig (3·3 bei 0°), dagegen ist seine Löslichkeit in warmem Wasser beträchtlich (56 bei 100°). Seine Verwendung zur Darstellung von Sauerstoff haben wir früher (S. 70) bereits erwähnt, doch wollen wir noch einen Augenblick bei diesem Vorgange verweilen. Es wurde damals darauf hingewiesen, dass die Zersetzung dieses Salzes durch Zugabe gewisser Katalysatoren, wie Braunstein, MnO_2, beschleunigt wird. Nach dem, was wir von den positiven Katalysatoren wissen, nämlich dass sie die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigen, dürfen wir schliessen, dass die Zersetzung des Kaliumchlorats bei niederer Temperatur auch ohne Zusatz eines solchen Beschleunigers stattfindet, dann aber mit entsprechend geringerer Geschwindigkeit. Wir haben also das Kaliumchlorat als einen Stoff aufzufassen, der, sich selbst überlassen, auch bei gewöhnlicher Temperatur in Zersetzung begriffen ist, dann aber mit so geringer Geschwindigkeit, dass wir den Eindruck erhalten, dass gar keine Zersetzung stattfindet.

Da das Salz seinen Sauerstoff, besonders beim Erwärmen, leicht abgibt, wird es zur Herstellung von Feuerwerkskörpern benutzt. In der Technik findet es als Oxydationsmittel Verwendung und wird ausserdem auch in der Medizin benutzt.

Im Laboratorium bedient man sich häufig dieses Salzes zur Zerstörung organischer Stoffe. Handelt es sich z. B. darum, in Speiseresten oder bei Vergiftungsfällen in den Teilen einer Leiche gewisse anorganische Gifte nachzuweisen, so erwärmt man die zu untersuchenden Stoffe mit Kaliumchlorat und Salzsäure. Es entwickelt sich dann Chlor, indem die Salzsäure oxydiert wird:

$$6\,HCl + KClO_3 = 3\,H_2O + 3\,Cl_2 + KCl.$$

Das frei werdende Chlor greift die organischen Stoffe an und führt deren Zersetzung herbei.

Durch vorsichtiges Erhitzen des Kaliumchlorats erhält man das

Kaliumperchlorat, $KClO_4$,

nach der Gleichung:

$$2\,KClO_3 = KClO_4 + KCl + O_2.$$

Es ist in Wasser sehr wenig löslich und lässt sich deshalb leicht

vom gebildeten Chlorkalium trennen. Man stellt es sich bequem aus dem in der Natur vorkommenden Natriumperchlorat (S. 250) dar, indem man eine Lösung desselben mit der eines löslichen Kaliumsalzes versetzt, wobei dann das gewünschte Salz auskristallisiert.

In Alkohol ist seine Löslichkeit bedeutend geringer als in Wasser. In der analytischen Praxis ist diese Eigenschaft von Bedeutung, denn man scheidet es gewöhnlich aus alkoholischer Lösung ab.

Die Kaliumverbindungen der Brom- und Jodsauerstoffsäuren sind den behandelten Natriumsalzen derselben so ähnlich, dass wir sie hier nicht besonders besprechen.

Durch Einleiten von überschüssigem Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Kaliumhydroxyd bildet sich eine Lösung von *KHS*, Kaliumsulfhydrid, das als das saure Kaliumsalz des Schwefelwasserstoffs zu betrachten ist. Das neutrale Salz,

Kaliumsulfid, K_2S,

lässt sich erhalten, wenn man der soeben genannten Lösung eine gleich grosse Menge Kali zusetzt, wie zur Darstellung des *KHS* gedient hat. Aus einer solchen Lösung kann man es mit 5 Molekülen Kristallwasser auskristallisieren lassen. Im wasserfreien Zustande lässt es sich durch Reduktion des Kaliumsulfats mittels Kohle bei hoher Temperatur herstellen nach der Gleichung:

$$K_2SO_4 + 4C = K_2S + 4CO.$$

Beide Salze des Schwefelwasserstoffs sind in Wasser stark hydrolytisch gespalten, reagieren demnach, weil H_2S eine schwache Säure ist, alkalisch (S. 125). Erhitzt man Kaliumsulfid oder Kaliumcarbonat mit Schwefel, so erhält man ein Gemisch der Kaliumpolysulfide K_2S_2 bis K_2S_5, welches unter dem Namen Schwefelleber schon im Mittelalter den Alchemisten bekannt war. In der Medizin verwendet man es, z. B. in Bädern, gegen Hautkrankheiten, Rheumatismus usw. Das

Kaliumsulfat, K_2SO_4,

findet sich in vulkanischen Gegenden und in den Salzlagern von Stassfurt. Auch dieses Salz war schon im Mittelalter bekannt. Seine Dichte ist 2·7 bei 15°, seine Löslichkeit bei gewöhnlicher Temperatur etwa 10. Unter dem Namen Kainit — einer komplizierten Verbindung, welche wir beim Magnesium näher besprechen werden — findet Kaliumsulfat in der Landwirtschaft als Düngemittel Verwendung. Auch die Medizin und die Glasindustrie benutzen es.

Durch Erhitzen mit Schwefelsäure erhält man aus Kaliumsulfat das saure Salz, $KHSO_4$, das bei höherer Temperatur unter Wasserabspaltung in das Kaliumpyrosulfat, $K_2S_2O_7$, übergeht.

Zu den wichtigsten Kaliumsalzen gehört ferner das

Kaliumnitrat, KNO_3,

auch indischer Salpeter genannt, welches schon dem Araber Geber (8. Jahrh.) und noch früher den Chinesen bekannt war. In vielen warmen Ländern, wie in Ägypten, Indien, Spanien usw., wittert es, mit anderen Nitraten vermischt, nach der Regenzeit aus dem Boden, wo es durch Einwirkung von aus Ammoniak gebildeter Salpetersäure (S. 162) auf Kaliumverbindungen (meist Silikate) entstanden ist. Nach dem Auslaugen der salpeterhaltigen Erde und Eindampfen der erhaltenen Lösung kristallisiert das KNO_3 aus. Früher wurde das Salz in den sog. Salpeterplantagen gewonnen, in denen man kaliumhaltige Stoffe, wie Holzasche, Mergel, Bauschutt usw. mit tierischen Abfallstoffen, wie Mist und Harn, längere Zeit hindurch in feuchtem Zustande sich selbst überliess. Nachdem sich die „Nitrifikation" unter der Mitwirkung gewisser Bakterien (S. 162) vollzogen hatte, wurde der Rückstand mit Wasser ausgelaugt. Jetzt stellt man den Kalisalpeter dar, indem man ein Gemenge von gleich vielen Molekülen Chilesalpeter und Chlorkalium in Wasser löst. Beim Einengen der Lösung durch Erwärmen scheidet sich Chlornatrium ab, während Kalisalpeter in Lösung bleibt. Es findet eine Umsetzung (Konversion) statt nach der Gleichung:

$$NaNO_3 + KCl = NaCl + KNO_3.$$

Man nennt den in dieser Weise gewonnenen Salpeter „Konversionssalpeter". Beim Abkühlen der Flüssigkeit kristallisiert das Kaliumnitrat aus. Der Vorgang lässt sich leicht verstehen, wenn man sich vergegenwärtigt, dass beide Ausgangsstoffe stark elektrolytisch dissoziiert sind, so dass sich in der Lösung die Ionen $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, Cl', NO_3' befinden. Sobald nun beim Eindampfen das Produkt aus der Konzentration der $Na^{\cdot}$- und Cl'-Ionen gleich dem Löslichkeitsprodukt des $NaCl$ geworden ist, scheidet sich Kochsalz ab, und in der Lösung bleiben neben Cl'- und $Na^{\cdot}$-Ionen, deren Löslichkeitsprodukt auch beim Abkühlen sich kaum ändert, $K^{\cdot}$- und NO_3'-Ionen. Weil sich nun aber Salpeter in kaltem Wasser weit weniger löst als in warmem, kristallisiert beim Abkühlen der Lösung Kaliumnitrat aus. Zur Reinigung wird es aus Wasser umkristallisiert. Die Dichte des Salpeters beträgt bei 15° 2·1. Er ist in Wasser sehr leicht löslich. Die Löslichkeit bei 10° beträgt 20·9, bei 100° 246.

Beim vorsichtigen Erhitzen schmilzt das Salz ohne merkliche Zersetzung bei 336°; höher erhitzt, geht es unter Sauerstoffentwicklung in das Kaliumnitrit, KNO_2, über.

Der Salpeter findet Anwendung in der Technik und in der Medizin, sowie im Haushalt beim Einsalzen des Fleisches, das dabei eine rote Farbe annimmt. Durch seine Eigenschaft, den Sauerstoff so leicht abzugeben, zumal wenn er mit oxydierbaren Stoffen, wie z. B. Kohle, Schwefel usw. vermischt ist, findet er in grossem Massstabe Verwendung in der Feuerwerkerei. Seine Hauptabsatzgebiete waren aber die Schiesspulverfabriken, die indes seit der Erfindung des sog. rauchlosen Pulvers seiner nicht mehr bedürfen. Natriumnitrat lässt sich seiner hygroskopischen Eigenschaften wegen nicht für Schiesspulver verwenden, da das mittels dieses Stoffes bereitete Pulver natürlich an der Luft feucht werden würde. Das alte Schiesspulver stellt man sich dar durch vorsichtiges Vermischen von Salpeter mit Kohle und Schwefel, wobei man die Verhältnisse so wählt, dass auf je 75 bis 76 Teile Salpeter etwa 9 bis 13 Teile Schwefel und 10 bis 12 Teile Kohle kommen. Beim Anzünden des Schiesspulvers entwickelt sich plötzlich eine enorme Menge Gas, welche sich überdies durch die bei der Verbrennung frei werdende Wärme stark ausdehnt. Dadurch wird das Volumen des Pulvers durch das des daraus entstandenen Gases um ein Vielfaches übertroffen, und es entwickelt sich dementsprechend, wenn man das Pulver in einem abgeschlossenen Raume verpuffen lässt, ein enormer Druck. Die entwickelten Gase bestehen der Hauptmenge nach aus Stickstoff und Kohlendioxyd, dem Kohlenoxyd beigemengt ist, während ein fester Rückstand aus Kaliumsulfat, Kaliumcarbonat, Kaliumsulfid usw. hinterbleibt Das

Kaliumnitrit, KNO_2,

ein in Wasser äusserst lösliches Salz, dessen Bildung wir oben besprochen haben, findet in der analytischen Chemie Verwendung.

Die Phosphate des Kaliums beanspruchen keine besondere Erwähnung, dagegen ist das

Kaliumcarbonat, K_2CO_3,

eine äusserst wichtige Verbindung. Das Salz ist im täglichen Leben unter dem Namen Pottasche bekannt, weil es früher fast ausschliesslich in holzreichen Gegenden aus Holzasche dargestellt wurde.

Diese Asche wurde mit Wasser ausgelaugt, und nachdem die Lauge zur Trockne eingedampft war, erhitzte man das erhaltene Rohprodukt sehr stark, um beigemengte, braune Verunreinigungen zu zerstören, die

aus organischen Stoffen bestanden und aus unverbrannten Holzteilchen herrührten.

Jetzt wird viel Pottasche aus der sog. Melasse der Rübenzuckerfabriken dargestellt, welche reich an Kaliumverbindungen ist. Nachdem man den Zucker der Melasse vergärt hat, wird der bei der Gärung gebildete Alkohol abdestilliert und der Rückstand eingedampft, schwach geglüht und mit Wasser ausgezogen. Auch aus Chlorkalium, und zwar nach demselben Verfahren, welches beim Natriumcarbonat als Leblancscher Prozess beschrieben wurde (S. 256), lässt sich Kaliumcarbonat darstellen. Ein sehr reines Salz erhält man durch Erhitzen der Kaliumsalze einiger organischer Säuren, welche aus Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff bestehen. So benutzte man früher oft als Ausgangsmaterial den sog. Weinstein, d. i. eine Kaliumverbindung der Weinsäure.

Reines Kaliumcarbonat ist ein weisses Salz, das bei 880° schmilzt; seine Dichte ist bei 15° gleich 2·3. Es ist stark hygroskopisch und in Wasser sehr löslich; bei 0° lösen 100 Teile Wasser etwa 105 Teile K_2CO_3.

Die wässerige Lösung ist sehr stark hydrolytisch gespalten und reagiert demnach stark alkalisch.

In der Technik wird Kaliumcarbonat vielfach verwendet, so in der Glas- und Seifenindustrie.

Das saure Kaliumcarbonat, oder

Kaliumbicarbonat, $KHCO_3$,

erhält man durch Einleiten von Kohlendioxyd in eine Pottaschelösung. Es ist dem Natriumbicarbonat sehr ähnlich.

Die Elektrolyse einer stark abgekühlten, konzentrierten Lösung von Kaliumcarbonat liefert unter Wasserstoffentwicklung ein bläulichweisses Salz von der Zusammensetzung:

$$\begin{matrix} COOK \\ | \\ O \\ | \\ O \\ | \\ COOK \end{matrix},$$

das Kaliumsalz der Perkohlensäure,

Kaliumpercarbonat, $K_2C_2O_6$.

Die Säure selbst ist nicht im freien Zustande bekannt. Das Salz löst sich in Wasser; die Lösung entwickelt langsam Sauerstoff, indem sich Kaliumcarbonat zurückbildet. Das Kaliumpercarbonat ist ein Oxy-

dationsmittel, das man in der Mikroskopie, sowie in der Photographie verwendet. Das

Kaliumcyanid, KCN,

auch Cyankalium genannt, bildet sich, wenn man stickstoff- und kohlenstoffhaltige Stoffe mit Kaliumcarbonat zusammen auf sehr hohe Temperatur erhitzt. Zur Darstellung benutzt man das später beim Eisen zu beschreibende Ferrocyankalium.

Sehr reines Cyankalium entsteht, wenn man in eine alkoholische Lösung von Kaliumhydroxyd gasförmigen Cyanwasserstoff einleitet, wobei sich das gebildete Salz niederschlägt.

Cyankalium ist eine weisse, kristallisierte Verbindung, welche bei höherer Temperatur ohne Zersetzung schmilzt, wenn man dabei für Luftabschluss sorgt, um einer Oxydation vorzubeugen.

Es ist in Wasser sehr leicht löslich und zerfliesst an der Luft.

In der Lösung ist das Salz stark hydrolytisch gespalten: es ist nämlich die Blausäure eine sehr schwache Säure, schwächer noch als die Kohlensäure, die Basis des Salzes (KOH) dagegen eine sehr starke Base. Der Hydrolyse entsprechend reagiert die Lösung basisch.

Fast alle Säuren, selbst die Kohlensäure, entwickeln aus dem Cyankalium Blausäure. Cyankalium wird, weil es sich leicht mit Sauerstoff zu $KCNO$, cyansaurem Kalium, verbindet, als Reduktionsmittel benutzt.

Das Cyankalium ist ein heftiges Gift. In der Technik werden riesige Mengen dieses Salzes verwendet zur Extraktion des Goldes aus den Erzen. Bei der Besprechung des Silbers und Goldes werden wir noch andere Anwendungen dieses Salzes kennen lernen.

Erhitzt man Cyankalium mit Schwefel oder mit gewissen Schwefelmetallen, so erhält man

Kaliumsulfocyanid, $KCNS$,

auch Rhodankalium genannt, ein Salz, das in der analytischen Chemie verwendet wird.

Kaliumsilikat

findet die gleichen Anwendungen wie das schon besprochene Natriumsilikat.

Schliesslich seien noch das normale (neutrale)

Kaliumoxalat, $K_2C_2O_4$,

sowie das saure Kaliumoxalat, KHC_2O_4, erwähnt. Dass es auch saure Salze der Oxalsäure gibt, liegt daran, dass diese Säure zweibasisch ist (S. 221).

Das neutrale Kaliumsalz kristallisiert mit einer Molekel Kristallwasser. Es ist in Wasser löslich und findet in der Photographie Verwendung. Zwei Molekeln des sauren Salzes geben mit einer Molekel Oxalsäure und Wasser ein kristallwasserhaltiges Salz, das unter dem Namen Kleesalz bekannt ist. Man benutzt es zur Beseitigung von Tinten- oder Eisenflecken, da es mit Eisensalzen in Wasser lösliche, kompliziert zusammengesetzte Salze bildet.

Zum Nachweis des Kaliums benutzt man die Tatsache, dass wenn Kaliumionen und Anionen der zweibasischen Weinsäure, $H_2C_4O_6H_4$, unter bestimmten Verhältnissen zusammentreffen, ein in Wasser (praktisch) unlöslicher, weisser Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium, $KHC_4O_6H_4$, entsteht. Eine andere Reaktion auf Kalium werden wir bei der Behandlung des Platins noch kennen lernen.

Bringt man eine Kaliumverbindung, bzw. eine Lösung derselben, an einem Platindraht in die nicht leuchtende Bunsenflamme, so färbt sich diese violett.

Die bisher behandelten Metalle, Lithium, Natrium und Kalium, denen wir nun das hypothetische

Ammonium ($NH_4 = 17{\cdot}07$)

anreihen, bilden eine Gruppe, welcher man den Namen Alkalimetalle gegeben hat. Die Metalle dieser Gruppe haben viele Eigenschaften gemeinschaftlich und unterscheiden sich dadurch von anderen ziemlich scharf. So sind sie alle einwertig, oxydieren sich sehr leicht, geben mit Wasser leicht Hydroxyde, die stark basische Eigenschaften besitzen, und bilden ferner Wasserstoffverbindungen von der Formel MH, worin M das betreffende einwertige Metall darstellt. Auch die Salze dieser Metalle zeigen sehr grosse Ähnlichkeit untereinander.

Bei der Besprechung des Ammoniaks haben wir gesehen, dass dieser Stoff in wässeriger Lösung die Verbindung $NH_4.OH$ bildet, welche die Eigenschaften einer Base hat und sich also teilweise dissoziiert in Ammonium-, $NH_4^{\cdot}$-, und Hydroxyl-, OH'-Ionen. Mit Säuren bilden sich aus dem Ammoniak Salze, z. B. mit Salzsäure NH_4Cl.

Die genannten Verbindungen NH_4OH und NH_4Cl lassen sich nun vollkommen mit den entsprechenden Verbindungen, welche die Metalle Natrium, Kalium und Lithium bilden, vergleichen, und man hat demnach das Kation $NH_4^{\cdot}$ als gleichwertig mit den einwertigen Kationen $Li^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$ und $K^{\cdot}$ anzusehen.

Diese Betrachtung führt nun von selbst zu der Frage, ob es auch

möglich ist, das Analogon der Alkalimetalle selbst, das Ammonium, darzustellen.

Alle Versuche, diese Verbindung zu erhalten, sind bis jetzt fehlgeschlagen. Stets erhielt man statt ihrer freies Ammoniak und Wasserstoff. Die Elektrolyse des Chlorammoniums führt aber bei Verwendung einer Quecksilberkathode zur Bildung eines Ammoniumamalgams, das jedoch bei gewöhnlicher Temperatur unbeständig ist und sich leicht in Quecksilber, Ammoniak und Wasserstoff zersetzt. Auch durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die Lösung eines Ammoniumsalzes gelingt es, Ammoniumamalgam darzustellen, doch hält es sich nur kurze Zeit.

Das „Metall" Ammonium bleibt also vorläufig eine hypothetische Verbindung. Das Ammoniumion ist farblos, und sofern es in Lösung neben ungefärbten Anionen vorkommt, ist die betreffende Lösung mithin gleichfalls ungefärbt.

Das Oxyd des Ammoniums ist ebenso wenig bekannt, wie das freie „Metall".

Das Hydroxyd, $NH_4.OH$, kennt man nur in wässeriger Lösung. Dasselbe findet sich in der sog. Ammoniakflüssigkeit, deren Eigenschaften wir bei der Behandlung des Ammoniaks schon ausführlich kennen gelernt haben (S. 154).

Von den Halogenverbindungen des Ammoniums sei an erster Stelle das

Ammoniumfluorid, NH_4F,

oder Fluorammonium, erwähnt, das sich leicht durch Neutralisation einer Fluorwasserstofflösung mittels Ammoniak darstellen lässt. Es bildet farblose Kristalle, die sich in Wasser leicht lösen. Die Lösung ist in Hartgummi-, Paraffin- oder Guttaperchaflaschen aufzubewahren, weil sie Glas angreift. Man benutzt die Lösung zum Ätzen des Glases, sowie in der analytischen Praxis.

Wichtiger ist das

Ammoniumchlorid, NH_4Cl,

auch Chlorammonium oder Salmiak genannt. Dieses Salz findet sich in der Natur, z. B. in vulkanischen Gegenden, in Rissen der Erdrinde, wie auch in den Fumarolen (S. 154). Es ist schon seit dem Mittelalter bekannt und kam früher aus Ägypten, wo man es aus Kameelmist erhielt, der als Brennmaterial benutzt wurde.

Jetzt gewinnt man es durch Neutralisation des bei der Leuchtgas- und Koksfabrikation gebildeten Ammoniaks mittels Salzsäure.

Zur Reinigung wird der Rohsalmiak sublimiert und nötigenfalls aus Wasser umkristallisiert.

Reines Ammoniumchlorid bildet weisse Kristalle von salzigem Geschmack. Seine Dichte beträgt bei 15° etwa 1·5. Das Salz ist unter starker Temperaturerniedrigung in Wasser leicht löslich: der Übergang in den gelösten Zustand ist mithin von einer Wärmeabsorption begleitet. Man sagt auch: die Lösungswärme des Chlorammoniums ist negativ. Bei 20° ist die Löslichkeit 37·2. Beim Erhitzen verflüchtigt es sich, ohne vorher zu schmelzen (es sublimiert), der Dampf ist aber dissoziiert in HCl und NH_3, aber nur dann, wenn Spuren Wasser zugegen sind.

Auf dieser Eigenschaft, HCl abzuspalten, beruht seine Anwendung beim Löten. Die zu lötenden Metallflächen werden durch den sich entwickelnden Chlorwasserstoff gereinigt.

Die wässerige Lösung des Salmiaks reagiert schwach sauer, weil das Salz von Wasser etwas hydrolysiert wird:

$$NH_4^{\cdot}Cl' + H^{\cdot}OH' = NH_4OH + H^{\cdot}Cl',$$

und sich demnach in der Lösung H-Ionen vorfinden, während das gebildete Ammoniumhydroxyd ja nur äusserst schwach elektrolytisch gespalten ist.

Der Salmiak findet in der Medizin, sowie in der Technik Verwendung.

Das Brom- und Jodammonium sind dem Chlorammonium sehr ähnlich. Das Ammoniumchlorat, NH_4ClO_3, das sich leicht aus Kaliumchlorat und Ammoniumsulfat darstellen lässt, und welches durch Umkristallisieren zu reinigen ist, findet in der Färberei Verwendung.

Die Ammoniumsalze der Schwefelwasserstoffsäure stellt man sich in Lösung bequem dar durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Ammoniakflüssigkeit. Hat man die Lösung mit H_2S gesättigt, so enthält sie

Ammoniumsulfhydrid, $NH_4.SH$.

Frisch dargestellt, ist die Lösung farblos; durch die oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffs bildet sich freier Schwefel, der in der Flüssigkeit gelöst bleibt, indem Polysulfide entstehen, welche ihr eine gelbe Farbe erteilen.

Durch Zusatz der äquivalenten Menge Ammoniak zu einer Ammoniumsulfhydridlösung erhält man eine Lösung von

Ammoniumsulfid, $(NH_4)_2S$,

welches auch Schwefelammonium genannt wird. Mit Säuren gibt dieses Salz, ebenso wie die Sulfide aller Alkalimetalle, Schwefelwasser-

stoff. Die Ammoniumsulfide finden in der analytischen Chemie ausgedehnte Anwendung. Das

Ammoniumsulfat, $(NH_4)_2SO_4$,

das sich, wie der Salmiak, in der Nähe von Vulkanen und in den Fumarolen (S. 269) findet, bildet sich leicht, wenn man Ammoniaklösung mit Schwefelsäure neutralisiert. Man stellt es gewöhnlich aus dem in Gaswerken gewonnenen Waschwasser des Leuchtgases dar. Es ist ein farbloses Salz, dessen Löslichkeit bei 20° etwa 75 beträgt. Es findet in riesigen Mengen in der Landwirtschaft als Düngemittel Verwendung. Salpetrigsaures Ammonium oder

Ammoniumnitrit, $NH_4.NO_2$,

sowie Ammoniumnitrat, $NH_4.NO_3$, finden sich in ganz geringen Mengen in der Atmosphäre, sowie in gewissen Gewässern.

Das letztgenannte Salz, das

Ammoniumnitrat, $NH_4.NO_3$,

welches man sich aus Salpetersäure und Ammoniakflüssigkeit darstellt, bildet farblose Kristalle, welche bei 165° schmelzen und sich äusserst leicht, unter starker Temperaturerniedrigung, in Wasser lösen. Die Abkühlung beim Auflösen dieses Salzes ist so gross (die Lösungswärme des Salzes ist so stark negativ), dass die Temperatur tiefer als 0° fällt, dass man das Salz also zur Darstellung von Eis verwenden kann. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zerfällt das Ammoniumnitrat in Wasser und Stickstoffoxydul (S. 173). Bei höherer Temperatur ist die Zersetzungsgeschwindigkeit so gross, dass Explosion eintritt. Leitet man Ammoniakgas über festes, trockenes Ammoniumnitrat, so verflüssigt sich dieses. Die Zusammensetzung dieser Flüssigkeit ändert sich mit der Temperatur und dem Druck. Man benutzt sie zur bequemen Darstellung kleiner Mengen Ammoniakgas im Laboratorium, da sie beim Erwärmen das Ammoniakgas wieder abgibt.

Die Carbonate des Ammoniums beanspruchen einiges Interesse. Das neutrale Salz $(NH_4)_2CO_3$, Ammoniumcarbonat, ist äusserst unbeständig, indem es leicht Ammoniak verliert; dagegen ist das saure Salz,

Ammoniumbicarbonat, $NH_4.HCO_3$,

leicht zu erhalten durch Sättigen einer konzentrierten Ammoniaklösung mit Kohlendioxyd, wobei es auskristallisiert. Man findet es unter anderem im Guano (S. 149). Es bildet ein kristallinisches Pulver,

dessen Löslichkeit bei 20° etwa 21 beträgt. Im Handel findet sich unter dem Namen Ammoniumsesquicarbonat oder Hirschhornsalz als farblose Stücke von stark ammoniakalischem Geruch ein Produkt, das entweder aus Calciumcarbonat und Ammoniumsulfat durch Erhitzen, oder aus feuchtem Ammoniakgas und Kohlendioxyd dargestellt wird. Durch Einwirkung von trockenem NH_3 auf CO_2 erhält man dagegen die Verbindung:

$$O = C \begin{cases} NH_2 \\ O.NH_4 \end{cases},$$

das Ammoniumsalz der im freien Zustande nicht existenzfähigen Carbaminsäure. Das Handelsprodukt des Sesquicarbonats ist ein Gemisch von Ammoniumbicarbonat und Ammoniumcarbamat. In der Hitze ist das Gemisch dieser Salze flüchtig, unter Bildung von CO_2 und NH_3. Auf dieser Eigenschaft beruht seine Verwendung als Backpulver, weil beim Entweichen der genannten Gase der Teig sich lockert.

Das Hirschhornsalz findet Verwendung in der Medizin, ferner in der Technik der Wollfärberei usw.

Zwanzigste Vorlesung.

Wir wenden uns nunmehr einer zweiten Gruppe von (drei) Elementen zu, welche, wie sich zeigen wird, einander in vielen Eigenschaften sehr ähnlich sind. Man nennt diese Gruppe, aus der hier zuerst das

Calcium ($Ca = 40{\cdot}1$)

besprochen werden soll, die Gruppe der Erdalkalien. Ausser dem Calcium umfasst sie die Elemente Strontium und Baryum.

In Form seiner Verbindungen findet man das Calcium, welches wegen seiner grossen Oxydationsfähigkeit in freiem Zustande nicht vorkommt, in grossen Mengen in der Natur. Es gehört zu den verbreitetsten Elementen; in gelöstem Zustande trifft man die Calciumverbindungen in fast allen natürlichen Gewässern, sowie im Meerwasser an. Weiter kommt es als Mineral in verschiedenen Formen vor als Calciumcarbonat, so z. B. als Marmor, Kalkstein, Kreide, in den Schalen der Seetiere, Korallen usw., ferner als Calciumsulfat (Alabaster, Gips) und als Calciumphosphat.

Das freie Metall wurde 1808 von Davy entdeckt. Längere Zeit hindurch war es nur ein Kuriosum in chemischen Sammlungen, bis in neuester Zeit durch fabrikmässige Darstellung, mittels Elektrolyse von geschmolzenem Chlorcalcium, das Calcium ein leicht zugängliches Material geworden ist.

Calcium ist ein silberweisses Metall, das bei etwa 780° schmilzt. Seine Dichte beträgt bei 15° 1·85; die Dämpfe des Calciums erteilen einer nichtleuchtenden Bunsenflamme eine orangerote Farbe.

In trockenem Sauerstoff bleibt es bei gewöhnlicher Temperatur blank, ist Feuchtigkeit (Wasserdampf) vorhanden, so bedeckt es sich mit einer weissen Kruste von Calciumhydroxyd. In Sauerstoff oder an der Luft stark erhitzt, verbrennt es zu Calciumoxyd.

Auch mit den Halogenen, dem Schwefel, Stickstoff, Phosphor, Kohlenstoff und Silicium verbindet sich das Calcium leicht.

Mit Säuren liefert es Wasserstoff und die betreffenden Calciumsalze.

Für den tierischen Organismus, sowie für die Pflanzen, ist Calcium ein sehr wichtiges Element.

Das Calcium ist, wie die Formel seiner Wasserstoffverbindung, CaH_2, zeigt, ein zweiwertiges Metall; seine Ionen sind farblos.

Calciumoxyd, CaO,

welches im täglichen Leben gebrannter Kalk genannt wird, ist seit den ältesten Zeiten bekannt. Es entsteht durch Glühen des natürlich vorkommenden Calciumcarbonats, $CaCO_3$, nach der Gleichung:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2.$$

Da aber Calciumoxyd und Kohlendioxyd aufeinander einwirken, unter Bildung von Calciumcarbonat, würde bei Erhitzung in geschlossenen Gefässen neben der oben angegebenen Reaktion gleichzeitig folgende stattfinden:

$$CaO + CO_2 = CaCO_3,$$

mit anderen Worten, es würde ein Gleichgewicht eintreten, das wir durch das Schema:

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$$

darstellen können. Man kann also infolgedessen im geschlossenen Gefäss das Carbonat nicht quantitativ in CaO und CO_2 überführen. Anders wird die Sache, wenn wir das gebildete Kohlendioxyd fortwährend entfernen, z. B. durch Überleiten eines Luftstromes, wie es tatsächlich beim Kalkbrennen in den sog. Kalköfen geschieht, in welchen Kalkstein oder Muscheln erhitzt werden. Dabei wird das erwähnte Gleichgewicht gestört, und es wird sich fortwährend neues Carbonat zersetzen, das uns schliesslich gebrannten Kalk liefert. Dieses Kalkbrennen ist wieder ein Beispiel eines Dissoziationsvorganges, eines Vorganges, bei welchem ein zusammengesetzter Stoff in einfachere Stoffe zerfällt.

Das Calciumoxyd ist gewöhnlich eine weisse, harte Masse, welche jedoch auch in Form von Kristallen erhalten werden kann. Es schmilzt erst bei den höchsten erreichbaren Temperaturen, wie z. B. im elektrischen Ofen, wenn es der direkten Hitze des Flammenbogens ausgesetzt wird. Man benutzt es wegen seiner Schwerschmelzbarkeit zur Anfertigung von Apparaten, welche sehr hohen Temperaturen ausgesetzt werden. Die Hitze der Knallgasflamme genügt nicht, um das Calciumoxyd darin zu schmelzen. Richtet man die Spitze einer derartigen Flamme auf ein Stück Kalk, so fängt es unter Ausstrahlung eines intensiven Lichtes zu glühen an. Man erhält in dieser Weise das sog. Drummondsche Kalklicht, das in Projektionsapparaten als Lichtquelle benutzt wird (S. 81).

Statt des Calciumoxyds verwendet man auch das Oxyd eines seltenen Metalls, des Zirkons, das nach der Formel ZrO_2 zusammengesetzt ist.

Im Auerschen Gasglühlicht werden die Oxyde der seltenen Metalle Thor und Cer in ähnlicher Weise als Glühkörper benutzt. Zu diesem Zwecke wird ein Baumwollengewebe (Strümpfchen) mit gesättigten Lösungen von Thorium- und Ceriumnitrat getränkt und sodann in der farblosen Flamme eines Bunsenbrenners erhitzt. Das Gewebe verbrennt und hinterlässt die Oxyde der genannten Metalle, welche die ursprüngliche Form des Gewebes skelettartig beibehalten. Durch die grosse Flammenhitze in den Auerbrennern geraten sie ins Glühen und strahlen dabei das bekannte helle Licht aus.

Auch in den Nernstschen elektrischen Glühlampen spielen derartige Oxyde eine wichtige Rolle.

Nach dieser Abschweifung wollen wir wieder zu dem Calciumoxyd zurückkehren. Es verbindet sich äusserst begierig mit Wasser, indem sich

Calciumhydroxyd, $Ca(OH)_2$,

bildet, nach der Gleichung:

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2.$$

Übergiesst man ein Stück Calciumoxyd mit Wasser, so wird dieses zunächst in bedeutender Menge aufgesaugt. Nach einigen Minuten entwickelt sich infolge der eben angegebenen Reaktion eine so beträchtliche Wärmemenge, dass ein Teil des absorbierten Wassers ins Sieden gerät: das Stück wird durch die plötzlich eintretende Dampfentwicklung zersprengt und zerfällt zu einem weissen, voluminösen Pulver von Calciumhydroxyd. Man nennt den Vorgang das „Löschen" des Kalkes. Beim Löschen grösserer Mengen Calciumoxyds ist mit einiger Vorsicht zu verfahren, weil die Temperatur dabei sehr hoch steigen kann.

An der Luft nimmt ungelöschter Kalk allmählich Wasser und Kohlendioxyd auf und bildet Carbonat. Wegen seiner stark wasserentziehenden Eigenschaften benutzt man ihn häufig als Trockenmittel. Mit Natron gemischt, benutzt man ihn in Form von Körnern unter dem Namen Natronkalk, um kohlensäurehaltigen Gasen die Kohlensäure zu entziehen.

Mit gewissen Säureanhydriden verbindet sich Calciumhydroxyd direkt zu Salzen, so z. B. mit SO_3 zu $CaSO_4$, doch dieser Vorgang tritt nur dann ein, wenn gleichzeitig Spuren Wasser zugegen sind (S. 135). Säuren geben mit CaO unter Wasserbildung Salze.

Der gelöschte Kalk bildet ein amorphes Pulver, dessen Dichte bei 15° 2·08 beträgt, und das leicht durch Auflösen in Wasser und lang-

sames Auskristallisieren in Kristallen erhalten werden kann, deren Dichte bei 15° 2·2 ist.

Durch starkes Erhitzen verliert gelöschter Kalk Wasser und liefert das Oxyd zurück.

Rührt man gelöschten Kalk mit Wasser zu einem dünnen Brei an, so erhält man die sog. Kalkmilch, welche beim Stehen Kalk absetzt. Die überstehende, klare, farblose Flüssigkeit, welche Kalkwasser genannt wird, ist eine gesättigte Lösung von Calciumhydroxyd. Die Löslichkeit desselben ist äusserst gering, bei 0° beträgt sie 0·143, bei 100° 0·058. Man sieht, dass sich die Löslichkeit bei Temperaturerhöhung verringert, und deshalb trübt sich Kalkwasser beim Erhitzen, indem sich kristallisiertes Calciumhydroxyd absetzt. Kalkwasser enthält die Ionen $Ca^{\cdot\cdot}$ und $OH'OH'$, reagiert demnach basisch.

Es wird im Laboratorium häufig zum Titrieren von Säurelösungen benutzt. Die Umsetzung, welche es z. B. mit Salzsäure gibt, lässt sich durch die Gleichung:

$$Ca(OH)_2 + 2HCl = CaCl_2 + 2H_2O$$

darstellen. Demnach wird ein Liter einer Calciumhydroxydlösung, welche ein Mol Hydroxyd enthält, imstande sein, zwei Liter normaler Salzsäure zu neutralisieren. Ein Liter Calciumhydroxydlösung, welche $^1/_2$ Mol $Ca(OH)_2$ enthält, ist demnach äquivalent mit einem Liter normaler Salzsäure, bzw. mit einem Liter jeder anderen normalen Säurelösung, und wir werden demnach eine Calciumhydroxydlösung als normal zu bezeichnen haben, wenn sie pro Liter $^1/_2$ Mol Hydroxyd enthält.

Von Kohlendioxyd wird klares Kalkwasser getrübt, indem sich (praktisch) unlösliches Calciumcarbonat, $CaCO_3$, bildet. Dies erklärt die Verwendung des Kalkwassers zur Erkennung des Kohlendioxyds (S. 205).

Im täglichen Leben wird der Kalk hauptsächlich zur Darstellung von Mörtel benutzt, indem man ihn mit Wasser und Quarzsand zu einem dicken Brei anrührt. Der Mörtel trocknet nach dem Gebrauch infolge Verdampfung des zugesetzten Wassers ziemlich schnell, erhärtet aber erst allmählich, indem sich durch das in der Luft enthaltene Kohlendioxyd Calciumcarbonat bildet, nach der Gleichung:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O.$$

Es wird also aus neuem Mauerwerk fortwährend Wasser frei, und hierdurch lässt sich die Feuchtigkeit neuer Gebäude erklären. Man kann den Erhärtungsprozess des Mörtels, also auch das Austrocknen frisch gemauerter Wohnräume sehr beschleunigen, wenn man in ihnen mittels Kohlenfeuer grössere Mengen Kohlendioxyd entwickelt, nachdem man

sie gegen die Aussenluft abgeschlossen hat, um ein Fortströmen des gebildeten Kohlendioxyds zu verhindern.

Im Laboratorium, sowie in der Technik, findet der Kalk zahlreiche Anwendungen, so z. B. zur Darstellung von Kali, Natron und Ammoniak (S. 241, 259, 157), zur Chorkalkfabrikation, weiter in den Gaswerken zum Reinigen des Leuchtgases (S. 219), in den Zuckerfabriken und in der Landwirtschaft zu Düngezwecken.

In der Medizin wird Kalk ebenfalls benutzt.

Von den Halogenverbindungen des Calciums verdient an erster Stelle das

Calciumfluorid, CaF_2,

oder Fluorcalcium Erwähnung. Es findet sich in der Natur in Form von Kristallen, welche den Namen Flussspat führen. Auch in den Knochen und Zähnen kommt es in geringer Menge vor. Es bildet sich als unlöslicher Niederschlag, wenn Calciumionen und Fluorionen zusammentreffen. Der Schmelzpunkt des Fluorcalciums liegt bei 1330°, seine Dichte beträgt bei 15° 3·1. Man verwendet den natürlichen Flussspat zur Darstellung der Fluorwasserstoffsäure (S. 89), sowie in der Metallurgie. Das

Calciumchlorid, $CaCl_2$,

oder Chlorcalcium, zu dessen Besprechung wir uns jetzt wenden, findet sich gelöst in vielen Gewässern. Man erhält es durch Einwirkung von Salzsäure auf Calciumoxyd, Calciumhydroxyd oder Calciumcarbonat. Im letzten Falle entweicht Kohlendioxyd (S. 203). Aus der erhaltenen, genügend eingeengten Lösung kristallisiert bei gewöhnlicher Temperatur das Salz mit sechs Molekeln Wasser. Dieses farblose Salz hat die Dichte 1·6 bei 15° und schmilzt bei 30°, d. h. es ist ähnlichen Vorgängen unterworfen, wie wir sie beim Glaubersalz kennen gelernt haben (S. 252). Das wasserhaltige Chlorid zerfliesst an feuchter Luft.

Das Salz $CaCl_2 . 6H_2O$ verliert in trockener Luft schon einen Teil seines Wassers, und beim Erhitzen auf hohe Temperatur geht es in die wasserfreie Verbindung über, welche bei 780° schmilzt.

Durch Einwirkung von Wasser auf stark erhitztes Chlorcalcium bilden sich nach der Gleichung:

$$CaCl_2 + H_2O = CaO + 2HCl,$$

leicht Chlorwasserstoff, welcher entweicht, und Calciumoxyd; dieses letztere mischt sich dem zurückbleibenden Salze bei, und hierauf ist beim Gebrauch desselben oft zu achten.

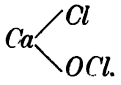
Wasserfreies Chlorcalcium zieht sehr begierig Wasser an, weshalb

es als Trockenmittel für viele Gase und viele Flüssigkeiten verwendet wird. Mit Ammoniak gibt es aber eine Verbindung, es lässt sich also zur Trocknung dieses Gases nicht verwenden. In diesem Falle benutzt man statt seiner entweder ungelöschten Kalk oder Kalistücke.

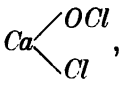
Unter dem Namen

Chlorkalk

kommt im Handel ein Stoff vor, der 1798 in England zuerst dargestellt wurde, und den man durch Einwirkung von Chlor auf gelöschten Kalk erhält. Derselbe bildet ein weisses Pulver von chlorähnlichem Geruch. In Berührung mit Wasser gebracht, löst er sich teilweise. In der Lösung, welche sich wie ein Gemisch von Chlorcalcium und Calciumhypochlorit verhält, findet sich u. a. die Verbindung:



Weil die Hypochlorite, wie wir bei der Behandlung der unterchlorigen Säure bereits gesehen haben (S. 102), stark hydrolytisch gespalten sind, reagiert die wässerige Lösung des Chlorkalks, bzw. des Salzes:



basisch. Sie verhält sich den Bleichflüssigkeiten analog.

Seiner Zusammensetzung entsprechend besitzt der Chlorkalk oxydierende und bleichende Eigenschaften. Mit stärkeren Säuren entwickelt er Chlor, weil die zunächst gebildete Salzsäure auf die unterchlorige Säure einwirkt, nach der Gleichung:

$$HClO + HCl = H_2O + Cl_2.$$

Es wird mithin dieselbe Menge Chlor wieder frei, welche zur Darstellung des Chlorkalks gedient hat.

In Gegenwart von gewissen Metalloxyden, welche dabei katalytisch wirken, z. B. Kobaltoxyd, wird aus dem Chlorkalk mit grosser Geschwindigkeit Sauerstoff frei.

Der Chlorkalk findet ausgedehnte Anwendung. Im Laboratorium benutzt man ihn zur Darstellung von Sauerstoff und von Chlor, während er in der Technik zum Bleichen, sowie zur Darstellung von Chloroform usw. verwendet wird. Weil der Chlorkalk stark antiseptische Eigenschaften besitzt, wird er seiner Billigkeit wegen auch in grossen Mengen als Antiseptikum gebraucht.

Denkt man sich im Calciumoxyd an Stelle des Sauerstoffs Schwefel, so resultiert das

Calciumsulfid, CaS,

oder Schwefelcalcium. Man erhält diese Verbindung durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf erhitzten Kalk oder durch Reduktion des Calciumsulfats mit Kohle bei hoher Temperatur, nach der Gleichung:

$$CaSO_4 + 4\,C = 4\,CO + CaS.$$

Das Schwefelcalcium, welches sich z. B. auch im Leblancschen Sodaprozess bildet (S. 256), ist in Wasser sehr wenig löslich.

Das unreine Salz ist oft phosphoreszierend, d. h. es leuchtet längere Zeit im Dunkeln nach, wenn es vorher dem Lichte ausgesetzt worden ist. Diese Eigenschaft verdankt es Spuren beigemischter Metallverbindungen, wie z. B. des Wismuts, Mangans usw. Das phosphoreszierende Calciumsulfid wird zur Darstellung von sog. Leuchtfarben verwendet, das sind Farben, welche gleichfalls im Dunkeln nachleuchten, wenn sie vorher belichtet wurden. In der Landwirtschaft benutzt man das Sulfid mit Kalk gemischt gegen Krankheiten des Weinstocks. Das reine Sulfid verwendet man in der Toxikologie, wenn es sich um die Herstellung sehr reinen Schwefelwasserstoffs handelt. Zu diesem Zwecke wird es mit Magnesiumchlorid und Wasser erhitzt.

Das saure Calciumsulfid, $Ca(SH)_2$, dient als Enthaarungsmittel.

Wirkt Schwefeldioxyd auf Kalk ein, so entsteht je nach den Verhältnissen das neutrale oder das saure Salz der schwefligen Säure.

Das (neutrale)

Calciumsulfit, $CaSO_3$,

dient in der Gärungstechnik als Desinfiziens zum Versatz von Bieren; das saure Salz benutzt man zum Bleichen des Holzstoffes, welcher bei der Papierfabrikation verwendet wird.

Calciumsulfat, $CaSO_4$,

kommt in der Natur in grossen Mengen vor, und zwar verbunden mit 2 Molekeln Kristallwasser. Dann trägt es den Namen Gips, während es seltener wasserfrei gefunden wird und dann Anhydrit heisst.

Das wasserhaltige Salz findet man in Form schön ausgebildeter Kristalle (Marienglas), aber auch feinkörnig kristallinisch (Alabaster) oder als dichte, grobkristallinische Massen (Gipsstein).

Die Dichte des wasserhaltigen Salzes ist 2·3 bei 15°; es löst sich nur sehr wenig in Wasser, wobei zu bemerken ist, dass seine Löslich-

keit bis etwa 37° ansteigt, von dort an aber bei ansteigender Temperatur wieder abnimmt. Man kann dieses auch ausdrücken, indem man sagt: Gips zeigt ein Maximum der Löslichkeit bei 37°. Die Löslichkeitsbestimmungen des Gipses haben weiter ergeben, dass die Löslichkeit bei bestimmter Temperatur auch von der Korngrösse des Salzes abhängt, und zwar in dem Sinne, dass feine Verteilung die Löslichkeit erhöht. Diese Erhöhung ist in diesem Falle nicht unerheblich, nämlich etwa 20%. Es handelt sich hier um eine ganz allgemeine Erscheinung, deren Erklärung hier nicht gegeben werden kann, doch lässt sie sich folgenderweise ausdrücken: die Löslichkeit eines festen Stoffes in einem bestimmten Lösungsmittel hängt nicht allein von der Temperatur ab, sondern auch von seiner Korngrösse; mit zunehmender Verteilung nimmt die Löslichkeit ceteris paribus zu.

Wird das wasserhaltige Calciumsulfat auf 107° erhitzt, so verliert es nach dem Schema:

$$2[CaSO_4 . 2H_2O] = 2\,CaSO_4 . H_2O + 3H_2O$$

einen Teil seines Kristallwassers und geht in das sog. Halbhydrat, das $2\,CaSO_4 . H_2O$, bzw. $CaSO_4 . {}^1/_2 H_2O$ über. Da der Vorgang indes bei dieser Temperatur sehr langsam verläuft, erhitzt man in der Technik, wo diese teilweise Entwässerung „Gipsbrennen" genannt wird, auf etwa 120°. Wir wissen ja, dass die Geschwindigkeit derartiger Vorgänge durch Temperaturerhöhung enorm gesteigert wird. Der „gebrannte" Gips ist also das Halbhydrat. Im täglichen Leben, sowie in der Technik, benutzt man ihn in grossen Mengen, weil er die Eigenschaft besitzt, nach dem Anrühren mit Wasser zu einer harten Masse zu erstarren.

Bei dieser „Erhärtung" wird das Kristallwasser wieder aufgenommen, unter Rückbildung von $CaSO_4 . 2H_2O$, das in feinen Kristallen auskristallisiert und dadurch eine verfilzte Masse bildet.

Wird $CaSO_4 . 2H_2O$ auf etwa 300° erhitzt, so entsteht der sog. „totgebrannte" Gips, der die Eigenschaft verloren hat, mit Wasser eine harte Masse zu bilden. Das gebildete $CaSO_4$ besitzt nicht mehr die Eigenschaft, sich zu dem Salze mit zwei Molekeln Wasser umzusetzen, bzw. tut es dies mit so geringer Geschwindigkeit, dass der „totgebrannte" Gips praktisch nicht mehr brauchbar ist.

Der gebrannte Gips findet, ausser in der Technik, in der Medizin Verwendung zur Herstellung von Gipsverbänden. Ferner in der Landwirtschaft als Düngemittel und überdies zur Herstellung von Abgüssen von Medaillen, Statuetten u. s. w.

Wie schon bei der Besprechung der Eigenschaften des metallischen

Calciums erwähnt wurde, gibt dasselbe mit Stickstoff eine Verbindung. Dieselbe entsteht, wenn man bei Dunkelrotglühhitze über Calcium Stickstoff leitet. Ihre Zusammensetzung ist Ca_3N_2 (Calciumnitrid). Mit Wasser liefert sie Kalk und Ammoniak.

Das für das Leben der Pflanzen und Tiere wichtige

Calciumorthophosphat, $Ca_3(PO_4)_2$,

findet sich in der Natur sehr verbreitet, so z. B. in grösseren Lagen als Phosphorit, ferner im Mineral Apatit, in den Knochen, deren Hauptbestandteil es bildet, und welche es beim Glühen an der Luft als Knochenasche (S. 184) hinterlassen. Auch in vielen tierischen und pflanzlichen Stoffen, sowie in fruchtbarem Ackerboden kommt es vor. Künstlich wird es in unreinem Zustande unter dem Namen Thomasschlacke bei der Reinigung des Eisens von Phosphorverbindungen gewonnen, wie wir später bei der Behandlung des Eisens erfahren werden.

Im Laboratorium stellt man es sich dar durch Fällen einer phosphationenhaltigen Lösung mittels Calciumionen. Es ist in Wasser (praktisch) unlöslich, wird aber schon von schwachen Säuren gelöst, indem sich saures Calciumphosphat bildet, welches in Wasser löslich ist.

Die Hauptanwendung findet das Calciumphosphat in der Landwirtschaft, wo man es in Form ganz fein gemahlener Thomasschlacke anwendet. Die natürlichen Phosphate, wie der Phosphorit, sind (praktisch) unlöslich und deshalb den Pflanzen weniger leicht zugänglich; sie werden daher vor ihrer Verwendung zu Düngezwecken mit Schwefelsäure behandelt. Das sich bildende Gemisch von Calciumsulfat und Phosphorsäure, bzw. Monocalciumphosphat, $CaH_4(PO_4)_2$, wird unter dem Namen Superphosphat als Düngemittel in den Handel gebracht (S. 186).

Das Monocalciumphosphat dient auch, mit Natriumbicarbonat vermischt, als Backpulver. Wird das feuchte Gemisch erhitzt, so entwickelt sich Kohlendioxyd, und dieser lockert den Teig (S. 257).

Das Dicalciumphosphat, $CaHPO_4 . 2H_2O$, wird erhalten durch Fällen einer Lösung von Dinatriumphosphat mit der Lösung eines Calciumsalzes. Es bildet farblose Kristalle, welche in der Medizin Verwendung finden.

Beim Erhitzen bilden die sauren Phosphate Wasser, und es entsteht dabei aus dem Dicalciumphosphat das Pyrophosphat, aus dem Monocalciumphosphat das Calciummetaphosphat (S. 184).

Das metallische Calcium verbindet sich in der Hitze direkt mit Kohlenstoff, und es entsteht dabei die 1862 von Wöhler entdeckte Verbindung

Calciumcarbid, CaC_2.

Technisch wird es in grossen Mengen durch Einwirkung von Kohle auf Kalk im elektrischen Ofen dargestellt, nach der Gleichung:

$$CaO + 3C = CO + CaC_2.$$

Im reinen Zustande ist es ein farbloser, durchscheinender, kristallinischer Stoff, dessen Dichte bei 18° 2·2 beträgt. Es ist eine endotherme Verbindung. Im Sauerstoffstrome erhitzt, verbrennt das Calciumcarbid zu Calciumcarbonat. Mit Stickstoff gibt es bei hoher Temperatur die Verbindung $CaCN_2$, welche in der Landwirtschaft unter dem Namen Kalkstickstoff gebraucht wird; mit Wasser gibt sie bei gewöhnlicher Temperatur nach der Gleichung:

$$CaCN_2 + 3H_2O = CaCO_3 + 2NH_3$$

langsam Calciumcarbonat und Ammoniak. Calciumcarbid gibt mit Wasser Acetylen. Seiner Verwendung zu Beleuchtungszwecken haben wir früher schon gedacht (S. 217).

Ausserordentlich verbreitet findet sich in der Natur das

Calciumcarbonat, $CaCO_3$,

und zwar in verschiedenen Formen. Kristallisiert kommt es vor als Kalkspat (Calcit) und zeichnet sich als solcher durch seine Durchsichtigkeit und Spaltbarkeit aus. Die schönsten und reinsten Calcitkristalle werden auf Island gefunden und wegen ihrer Eigenschaft, das Licht doppelt zu brechen, zu optischen Instrumenten verwendet. Man nennt dieses Mineral auch Doppelspat.

Eine andere kristallisierte Form ist der Aragonit, der aber seltener ist als der Kalkspat.

Die Dichten des Calcits und Aragonits sind verschieden; während diejenige des Calcits etwa 2·71 beträgt, ist sie beim Aragonit bei derselben Temperatur etwa 2·94.

Nähere Untersuchungen haben ergeben, dass hier wieder ein Fall von Polymorphie (S. 118) vorliegt. Calcit ist die beständigere Form des Calciumcarbonats und besitzt dementsprechend eine geringere Löslichkeit als die weniger beständige Form Aragonit. Ferner hat sich als sehr wahrscheinlich herausgestellt, dass Calcit bei allen Temperaturen unterhalb seines Schmelzpunktes beständiger ist als Aragonit und wir müssen hieraus schliessen, dass der Calcit zum Aragonit, in demselben Verhältnis steht, wie der rote Phosphor zum weissen, mit anderen Worten, dass es sich hier wie beim Phosphor um Monotropie handelt (S. 177).

Ausserdem kennt man noch amorphes Calciumcarbonat: dasselbe entsteht, wenn Calciumionen und Carbonationen in wässeriger Lösung zusammentreffen. Bei höherer Temperatur geht diese Form in Aragonit über. Das amorphe Carbonat ist die unbeständigste Modifikation des Calciumcarbonats und besitzt dementsprechend, ceteris paribus (S. 282), eine grössere Löslichkeit als die beiden anderen Formen.

Ist der Kalkspat feinkörnig kristallisiert, so bildet er den Marmor; die verschiedenen Farben des Marmors rühren von Beimischungen her.

Sehr undeutlich kristallinisch findet man das kohlensaure Calcium als Kalkstein, und als solcher bildet es mächtige Gebirgsmassen.

Ist Calciumcarbonat von versteinerten Muscheln durchsetzt, so nennt man es Muschelkalk. Auch kommen noch grosse Mengen Calciumcarbonat vor als Kreide — Überreste untergegangener Tiere — weiter in Form von Schalen von Seetieren, als Korallen und endlich mit Magnesiumcarbonat zusammen in einer komplizierten Verbindung, als Dolomit.

Calciumcarbonat bildet sich als (praktisch) unlöslicher Niederschlag, wenn man die Lösung eines Calciumsalzes mit Natrium-, Ammonium- oder Kaliumcarbonat, also Calciumionen mit Carbonationen zusammenbringt: man benutzt diesen Vorgang zum Nachweis der Calciumionen.

Calciumcarbonat zersetzt sich beim Erhitzen unter Kohlendioxydentwicklung und Bildung von Calciumoxyd (S. 274).

Mit Säuren, selbst mit schwachen, entwickelt es Kohlendioxyd. Seine Hauptverwendung findet das natürliche Calciumcarbonat bei der Darstellung von ungelöschtem Kalk (S. 274).

Leitet man in Kalkwasser Kohlendioxyd ein, so bildet sich zuerst ein Niederschlag von Calciumcarbonat; fährt man mit dem Einleiten fort, so verschwindet er wieder, indem sich das saure Carbonat, das

Calciumbicarbonat, $Ca(HCO_3)_2$,

bildet. Dasselbe ist in Wasser viel leichter löslich als das neutrale Carbonat. In festem Zustande ist es nicht bekannt, weil es sehr leicht wieder Kohlensäure verliert, unter Rückbildung des neutralen Salzes.

Im Haushalt der Natur spielt das saure Carbonat eine wichtige Rolle, denn seine Eigenschaften erklären die Wanderung des Calciums in der Natur. Die natürlichen Gewässer enthalten immer mehr oder weniger Kohlensäure, vermögen deshalb (praktisch) unlösliches Calciumcarbonat in das lösliche Bicarbonat zu verwandeln. Verliert dieses an anderen Stellen wieder die Kohlensäure, so setzt sich unlösliches Calciumcarbonat ab. In dieser Weise muss man sich das Entstehen der

Tropfsteine erklären, welche in prachtvollen Formen oft in vielen Höhlen der Kalkgebirge gefunden werden. Wahrscheinlich wird auch den Seetieren der Kalk in Form von Calciumbicarbonat geboten, und durch die Tätigkeit dieser Lebewesen werden wieder grosse Mengen Calciumcarbonat aufgespeichert.

Kocht man calciumbicarbonathaltiges Wasser, so setzt sich (praktisch) unlösliches, neutrales Carbonat darin zu Boden, infolge des bei höherer Temperatur eintretenden Kohlendioxydverlustes. Calciumcarbonat ist daher oft ein Bestandteil des in Dampfkesseln sich bildenden Kesselsteins.

Das Vorkommen von Calciumverbindungen im Wasser veranlasst einige eigentümliche Erscheinungen beim Gebrauch desselben: Wasser, das viel Calciumverbindungen gelöst enthält, schäumt nicht mit Seife, weil sich (praktisch) unlösliche „Kalkseife" bildet, und hierdurch wird die Wirkung der gewöhnlichen Seife, auf welche hier nicht näher eingegangen werden kann, aufgehoben.

Solches Wasser nennt man „hartes" Wasser. Ist diese Härte gelöstem Calciumbicarbonat zuzuschreiben, so kann man das Wasser durch Kochen verbessern, weil sich das Calcium in Form von Calciumcarbonat niederschlägt und sich alsdann aus der Lösung entfernen lässt. Sind aber andere Calciumsalze zugegen, welche sich durch Kochen des Wassers nicht in (praktisch) unlösliche Verbindungen überführen lassen, so bleibt das Wasser zum Waschen unbrauchbar. Im erstgenannten Falle spricht man von „zeitlicher" Härte, im letztgenannten dagegen von „bleibender" Härte des Wassers.

Zu erwähnen ist noch das in Wasser (praktisch) unlösliche

Calciumoxalat, CaC_2O_4,

das sich bildet, wenn Oxalationen (S. 221) mit Calciumionen zusammentreffen. Um aus Calciumsalzlösungen Calciumoxalat zu fällen, gibt man gewöhnlich Ammoniumoxalat, $(NH_4)_2C_2O_4$, zu. In Essigsäure ist der Niederschlag (praktisch) unlöslich, von verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure, kurz von allen starken Säuren, die lösliche Calciumsalze bilden, wird er aber gelöst. Diese Tatsachen lassen sich aus den Dissoziationsverhältnissen der Essigsäure erklären, doch wollen wir darauf hier nicht näher eingehen. Die Bildung des Calciumoxalats benutzt man zum Nachweis geringer Mengen Calciumionen.

Vermischt man eine Lösung eines Calciumsalzes mit einer Wasserglaslösung, so schlägt sich daraus

Calciumsilikat

als Gallerte nieder. In der Natur findet sich dieser Stoff kristallisiert, sowie mit anderen Silikaten verbunden in vielen Mineralien.

Schmilzt man Calciumsilikat mit den Silikaten von Natrium oder Kalium zusammen, so erhält man nach dem Abkühlen auf gewöhnliche Temperatur einen amorphen, durchsichtigen Stoff, das allbekannte Glas. In den Glashütten stellt man es her durch Zusammenschmelzen von Calciumcarbonat, Pottasche (oder Soda) und Sand, (Kieselsäureanhydrid).

In der Schmelzhitze treibt SiO_2 das Kohlendioxyd aus seinen Verbindungen aus, und es entstehen die betreffenden Silikate (S. 229). Nimmt man bei der Darstellung statt Soda hauptsächlich Pottasche, so entsteht das schwer schmelzbare Kaliglas. Statt Calciumcarbonat kann man auch Metalloxyde, z. B. Bleioxyd nehmen und erhält dann, je nach den Mischungsverhältnissen, das Flintglas oder den Strass.

In neuerer Zeit hat man in der Glasindustrie grosse Fortschritte gemacht, und es ist gelungen, sehr verschiedenartige Glassorten darzustellen, welche gegen chemische Agenzien sowie gegen schroffen Temperaturwechsel sehr widerstandsfähig sind und den weitgehendsten und verschiedensten Ansprüchen genügen. Unter solchen resistenzfähigen Glassorten nimmt das sog. „Jenenser Glas“ eine hervorragende Stelle ein.

Durch Eintragen gewisser Metalloxyde, wie Kobaltoxyd, Eisenoxyd, Manganoxyd usw. in geschmolzenes Glas erhält man intensiv gefärbte, durchsichtige Gläser. Eine sehr intensive Färbung nimmt das Glas auch an, wenn man der geschmolzenen Masse gewisse Metalle, wie Kupfer, Gold oder Silber zusetzt. Diese Metalle lösen sich in kolloidalem Zustande in dem Glase auf. Die mit Gold oder Kupfer gefärbten Gläser sind dunkelrot, während die Silbergläser deutlich gelb gefärbt sind. Milchglas wird durch Vermischen der Glasschmelze mit Knochenasche oder Zinnoxyd, welche sich darin nicht lösen, dargestellt. Glassorten, welche einen Überschuss an Alkali enthalten, werden vom Wasser angegriffen, wodurch dieses alkalische Reaktion annimmt.

Kühlt man sehr heisses Glas plötzlich ab durch Eintauchen in heisses Öl, so erhält man das sog. Hartglas, das die unangenehme Eigenschaft besitzt, plötzlich, oft mit lautem Knall, in tausend Stücke zu zerspringen.

Als zweites Element der Gruppe der Erdalkalimetalle wollen wir das

Strontium ($Sr = 87{\cdot}6$)

behandeln, welches 1808 von Davy zuerst in freiem Zustande dargestellt wurde; Verbindungen desselben findet man in der Natur ziemlich verbreitet, obwohl sie nicht in grösseren Mengen vorkommen. Wird geschmolzenes Strontiumchlorid elektrolysiert, so erhält man daraus das Metall, welches eine gelblichweisse Farbe besitzt. Es ist zähe und hat bei 15° die Dichte 2·5. Wie das Calcium, mit dem es in vielen Hinsichten grosse Ähnlichkeit zeigt, oxydiert es sich an feuchter Luft; auch verbindet es sich direkt mit Wasserstoff, mit Chlor usw. Das Metall ist, wie das Calcium, zweiwertig. Strontiumionen sind farblos. Das

Strontiumoxyd, SrO,

lässt sich in ähnlicher Weise wie das Calciumoxyd darstellen. Mit Wasser verbindet es sich energisch, indem sich Strontiumhydrat, $Sr(OH)_2$, bildet, das mit 8 Molekeln Wasser eine kristallisierte Verbindung gibt. Diese ist in Wasser löslicher als der Kalk. Bei 15° ist ihre Löslichkeit 1·46.

Das Hydrat ist, seiner starken elektrolytischen Dissoziation entsprechend, eine starke Base; seine wässerige Lösung wird von Kohlendioxyd getrübt, indem sich (praktisch) unlösliches Strontiumcarbonat, $SrCO_3$, abscheidet.

Man verwendet das Strontiumhydroxyd in den Zuckerfabriken zur Reinigung des Zuckers, mit welchem es eine in der Hitze in Wasser schwer lösliche Verbindung gibt. Durch Behandlung mit Kohlensäure wird dieselbe indessen unter Rückbildung von Zucker zersetzt. Das

Strontiumsulfat, $SrSO_4$,

das sich oft in schönen Kristallen in der Natur findet, erhält man als weissen Niederschlag durch Zusammenbringen von Strontiumionen mit Sulfationen. Es ist, ceteris paribus, weniger löslich als das Calciumsulfat. Das

Strontiumnitrat, $Sr(NO_3)_2$,

das bei gewöhnlicher Temperatur mit 4 Molekeln Kristallwasser kristallisiert, lässt sich durch Einwirkung von Salpetersäure auf Strontiumcarbonat darstellen. Bei 30° geht es in das wasserfreie Salz über. Die hierbei auftretenden Erscheinungen entsprechen den beim Glaubersalz beschriebenen.

Das wasserfreie Salz findet Verwendung in der Feuerwerkerei zur

Darstellung des Rotfeuers, da die Strontiumverbindungen die Eigenschaft besitzen, Flammen schön rot zu färben. Das

Strontiumcarbonat, $SrCO_3$,

findet sich als Strontianit in der Natur und ist die Muttersubstanz zur Darstellung vieler Strontiumverbindungen.

Das Bromid und Jodid werden in der Medizin benutzt.

Zum Nachweis des Strontiums kann man sich der soeben erwähnten Rotfärbung einer Bunsenflamme bedienen oder auch der Tatsache, dass beim Zusammentreffen von Strontium- und Sulfationen ein (praktisch) unlöslicher Niederschlag von Strontiumsulfat entsteht. Indes ist hier zu beachten, dass, wie wir sogleich sehen werden, Baryumionen die nämliche Reaktion zeigen, dass somit eventuell vorhandene Baryumionen erst aus der Lösung entfernt werden müssen.

Schliesslich bleibt uns von den Erdalkalimetallen noch das

Baryum ($Ba = 137{\cdot}4$)

zur Besprechung übrig.

Ebensowenig wie das Calcium und das Strontium kommt auch das Baryum als solches in der Natur vor, und es war wiederum Davy, der es 1808 zuerst darstellte, nachdem schon 1774 Scheele die Baryumverbindungen von denjenigen des Calciums zu unterscheiden gelehrt hatte.

Man findet das Baryum in der Natur in Form seines Sulfats, das seiner hohen Dichte halber (4·5 bei 15°) Schwerspat genannt wird, sowie als Carbonat.

Zur Darstellung des Metalls kann man das geschmolzene Chlorid durch Elektrolyse zersetzen. Baryum ist ein silberähnliches Metall; seine Dichte ist bei 15° 3·7. Es schmilzt bei 850°.

Mit Wasserstoff, Chlor, Sauerstoff und Schwefel verbindet es sich leicht. Mit Wasser gibt es schon bei gewöhnlicher Temperatur Wasserstoff und Baryumhydroxyd.

Baryumionen sind farblos. Das

Baryumoxyd, BaO,

ist dem Calciumoxyd sehr ähnlich, man stellt es aber nicht aus dem Carbonat dar, weil dieses nur sehr schwierig Kohlendioxyd verliert, sondern durch Erhitzen des Nitrats, nach der Gleichung:

$$2\,Ba(NO_3)_2 = 2\,BaO + 4\,NO_2 + O_2.$$

In dieser Weise bereitet, ist es eine amorphe Masse, die sich sehr energisch mit Wasser verbindet, unter Bildung von Baryumhydroxyd, $Ba(OH)_2$. Daher findet das Baryumoxyd in der Chemie als kräftiges Trockenmittel Verwendung.

Erhitzt man Baryumoxyd in einem Strom trockener Luft oder trockenen Sauerstoffs auf etwa 450°, so erhält man das

Baryumperoxyd, BaO_2.

Eine Spur Wasser muss aber bei der letztgenannten Reaktion zugegen sein; vollkommen trockenes Oxyd verbindet sich nicht mit Sauerstoff (S. 135).

Das Baryumperoxyd ist ein weisses Pulver, das bei höherer Temperatur Sauerstoff verliert. Wir haben diese Eigenschaft schon früher zur Darstellung des Sauerstoffs benutzt (S. 66). Mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, entwickelt das Superoxyd ozonhaltigen Sauerstoff. Mit verdünnter Schwefelsäure aber entsteht Wasserstoffperoxyd nach der Gleichung:

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2.$$

Mit Wasser gibt das Baryumperoxyd eine kristallisierte Verbindung, der die Formel $BaO_2 . 8H_2O$ zukommt. Diese Verbindung ist es, welche man gewöhnlich zur Darstellung des Wasserstoffperoxyds verwendet.

Das Baryumperoxyd dient auch zum Bleichen von Seide und zur Entfärbung der Haare.

Baryumhydroxyd, $Ba(OH)_2$,

dessen Bildung aus dem Oxyd wir oben erwähnten, wird in der Technik aus Baryumsulfid mittels heissen Wasserdampfes dargestellt, nach der Gleichung:

$$BaS + 2H_2O = Ba(OH)_2 + H_2S$$

oder durch Elektrolyse einer wässerigen Chlorbaryumlösung.

Es kristallisiert beim Abkühlen seiner heissen Lösungen mit 8 Molekeln Wasser aus. Diese Verbindung hat unter sonst gleichen Verhältnissen eine grössere Löslichkeit als das Strontiumhydroxyd.

Die wässerige Lösung des Baryumhydroxyds, welche gewöhnlich Barytwasser genannt wird, reagiert stark basisch, es ist also weitgehend elektrolytisch gespalten.

Barytwasser zieht begierig Kohlendioxyd an und wird schon durch Spuren dieses Gases getrübt, weil das gebildete Baryumcarbonat in Wasser (praktisch) unlöslich ist. Man benutzt es daher als Reagens auf CO_2 und auch, um dieses Gas aus Gasgemischen zu absorbieren.

Baryumchlorid, $BaCl_2$,

kristallisiert bei gewöhnlicher Temperatur mit 2 Molekeln Wasser.

Man erhält es aus Baryumcarbonat oder Baryumsulfid und Salzsäure. Es ist ein farbloses Salz, dessen Löslichkeit bei 10° etwa 33·3 beträgt, und das in der analytischen Chemie Verwendung findet.

Eine wichtige Baryumverbindung ist das

Baryumsulfat, $BaSO_4$,

das bereits im Mittelalter als „Bologneser Stein" bekannt war, dessen Zusammensetzung jedoch erst 1775 von Gahn ermittelt wurde. In der Natur kommt es als Schwerspat vor. Da es in Wasser und in Säuren (praktisch) unlöslich ist, entsteht es als weisser Niederschlag, sobald Sulfationen und Baryumionen zusammentreffen. Man benutzt dies Verhalten zum Nachweis sowohl der Sulfat-, wie der Baryumionen.

Infolge der Schwerlöslichkeit des Baryumsulfats sind Baryumsalze sehr geeignet zur Darstellung der Säuren, welche lösliche Baryumsalze zu bilden imstande sind. Man hat nur die Lösung eines Baryumsalzes mit der gerade ausreichenden Menge freier Schwefelsäure zu versetzen und das gebildete Baryumsulfat abzufiltrieren, um die wässerige Lösung der gewünschten Säure zu erhalten.

Baryumsulfat entsteht unter Feuererscheinung beim Zusammenbringen von Schwefelsäureanhydrid mit schwach erhitztem Baryumoxyd, nach der Gleichung:

$$BaO + SO_3 = BaSO_4,$$

doch ist auch hier wieder die Gegenwart von Spuren Wasser erforderlich.

Baryumsulfat ist ein mikrokristallinisches Pulver, dessen Dichte bei 15° 4·3 beträgt. Seine Löslichkeit ist, wie gesagt, äusserst gering: 1 Teil $BaSO_4$ bedarf zu seiner Lösung 436700 Teile Wasser von 18°. Auch hier hat sich der Einfluss der Korngrösse auf die Löslichkeit (S. 280) deutlich nachweisen lassen, und zwar wie immer in dem Sinne, dass bei feinerer Verteilung die Löslichkeit, ceteris paribus, steigt.

Das Baryumsulfat findet in der Technik unter dem Namen Permanentweiss als Anstrichfarbe Verwendung.

Durch Glühen mit Kohle wird Baryumsulfat reduziert, und es bildet sich nach der Gleichung:

$$BaSO_4 + 4\,C = BaS + 4\,CO$$

Kohlenoxyd und

Baryumsulfid, BaS.

Dieses Sulfid hat einiges Interesse, weil man es zur Darstellung vieler löslicher Baryumsalze verwendet. Wie das Schwefelcalcium hat

es gleichfalls die Eigenschaft, unter bestimmten Verhältnissen zu phosphoreszieren (S. 279).

Baryumnitrat, $Ba(NO_3)_2$,

das als Begleiter des Chilesalpeters vorkommt, wird hauptsächlich in der Feuerwerkerei zur Erzeugung grüner Flammen verwendet, weil flüchtige Baryumverbindungen eine an sich farblose Flamme grün färben. Das

Baryumcarbonat, $BaCO_3$,

ist dem Calciumcarbonat sehr ähnlich. Es findet sich in der Natur als Witherit. In Wasser ist es (praktisch) unlöslich; mit kohlensäurehaltigem Wasser gibt es das saure Baryumcarbonat oder Baryumbicarbonat, $Ba(HCO_3)_2$.

Die übrigen Baryumsalze haben für unsere Zwecke keine Bedeutung. Es sei schliesslich noch erwähnt, dass Baryumionen auf den menschlichen Organismus giftig wirken.

Vergleicht man die Eigenschaften der Erdalkalien miteinander und auch die Eigenschaften der Verbindungen, welche sie mit den verschiedenen Elementen bilden, so findet man auch hier wieder in vielen Hinsichten eine sehr grosse Ähnlichkeit. Alle drei Metalle bilden zweiwertige Ionen; ihre Hydroxyde sind stark basisch; ihre Sulfate und Carbonate zeichnen sich durch Schwerlöslichkeit aus, wobei die Verbindungen des Baryums als am schwersten lösliche obenan stehen, während das Strontium in der Mitte seinen Platz findet.

Es reiht sich an diese Gruppe ein vor wenigen Jahren entdecktes Element an, das Radium, über dessen Vorkommen und Eigenschaften wir aber erst später einiges mitteilen wollen.

Einundzwanzigste Vorlesung.

Das in der Natur am meisten verbreitete Metall ist das

Aluminium ($Al = 27{\cdot}1$).

Am häufigsten kommt es mit Sauerstoff verbunden vor. In freiem Zustande findet man es nicht, da es sich ziemlich leicht oxydiert. In Form von Silikaten bildet es zahllose Mineralien. Auch im Pflanzen- und Tierkörper finden sich Aluminiumverbindungen. Für die Industrie am wichtigsten sind der Kryolith, der aus Aluminium, Natrium und Fluor besteht, und der Bauxit, welcher hauptsächlich Aluminiumhydroxyd enthält.

Während einige Verbindungen dieses Metalls schon im Mittelalter bekannt waren, gelang es erst 1827 Wöhler, das Metall selbst abzuscheiden, und zwar indem er das Chlorid durch Kalium zersetzte. Es bildete sich metallisches Aluminium und Chlorkalium. Heutzutage wird das Metall fast ausschliesslich auf elektrolytischem Wege gewonnen. Man leitet zu dem Zwecke einen elektrischen Strom durch ein geschmolzenes Gemisch von Aluminiumoxyd und Kryolith, welches sich in einem Kohletiegel befindet. Das Aluminium setzt sich an der Kathode ab, während der an der Anode entwickelte Sauerstoff sich mit der Kohle des Tiegels zu Kohlendioxyd verbindet.

Das Aluminium, welches auf Grund seiner geringen Dichte (2·6 bei 15°) den Leichtmetallen beizuzählen ist, ist ein weisses, bläulich schimmerndes Metall. Es lässt sich leicht zu Blech und Draht verarbeiten und ist so dehnbar, dass es zu äusserst dünnen Folien ausgewalzt werden kann. Man benutzt diese Blätter, um verschiedenartige Gegenstände mit einem silberähnlichen Überzug zu versehen, der sich indes, im Gegensatz zu metallischem Silber, in Berührung mit schwefelwasserstoffhaltigen Gasen nicht bräunt.

Die Schmelztemperatur des Aluminiums ist 657°; es siedet erst bei sehr hoher Temperatur. Obwohl es sich in feuchter Luft oxydiert, bleibt es dabei doch scheinbar unverändert. Dieses ist dadurch zu erklären, dass die entstehende, äusserst dünne Oxydschicht das darunterliegende Metall gegen weiteren Angriff schützt.

In neuerer Zeit hat man das Aluminium wegen seines silberähnlichen Aussehens zur Anfertigung zahlreicher Gebrauchsgegenstände benutzt, so z. B. zu Kochgeschirren. Da es jedoch von Salzlösungen, wie z. B. von Kochsalz, ziemlich stark angegriffen wird, hat es sich bisher nur wenig eingebürgert. Auch zur Herstellung von Laboratoriumsapparaten und chirurgischen Instrumenten wird es benutzt, aber auch hierbei stösst man auf Schwierigkeiten. So darf es z. B. nicht in Berührung gebracht werden mit Sublimat- (Quecksilberchlorid-) lösungen, welche in der chirurgischen Praxis täglich gebraucht werden. Es bildet sich nämlich unter diesen Verhältnissen ein Amalgam, welches an feuchter Luft einen mehrere Millimeter hohen Wulst bildet. Er wächst zu einem federartigen Gebilde aus und besteht aus Aluminiumhydroxyd.

Wird Aluminium in Pulverform durch eine Flamme geblasen, so verbrennt es mit hellem Glanze.

Aluminium ist dreiwertig. Aluminiumionen sind farblos. In verdünnten Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure), löst sich Aluminium leicht unter Wasserstoffentwicklung auf. In Berührung mit Salpetersäure wird es passiv, d. h. es findet eine bisher noch nicht aufgeklärte Veränderung des Metalls statt, die zur Folge hat, dass die Säure es nicht weiter angreift.

Lösungen von Kaliumhydroxyd, bzw. Natriumhydroxyd, lösen das Metall unter Wasserstoffentwicklung gleichfalls auf, unter Bildung von sog. Aluminaten, Verbindungen, die wir sogleich näher besprechen werden.

Von hervorragendem Interesse ist die Verwendung des Aluminiums in der sog. Aluminothermie, einem 1897 von Hans Goldschmidt erfundenen Verfahren, das zur Erzeugung sehr hoher Temperaturen und weiter zur Darstellung kohlefreier Metalle Anwendung findet. Die zweite Anwendungsart werden wir später bei den betreffenden Metallen behandeln. Zur Erzeugung hoher Temperaturen wird das zu erhitzende Material mit einem Gemisch von Aluminiumpulver und die Wärme schlecht leitenden Substanzen (Magnesia, das ist das Oxyd des Metalls Magnesium, oder Sand) umgeben und in eine Holzhülle eingesetzt. Wird darauf das Aluminium mittels einer geeigneten Zündmasse, einer sog. Zündkirsche, zur Verbrennung gebracht, so ist die dabei entwickelte Wärmemenge so gross, dass der zu erhitzende Körper in helle Weissglut versetzt wird. Schliesslich wird die Hülle zerschlagen, und dann lässt sich der erhitzte Körper weiter verarbeiten. Die Zündmasse besteht aus einem Gemisch von Aluminiumpulver und einem leicht Sauerstoff abgebenden Stoff, z. B. Baryumperoxyd, in welches man ein Stück Magnesiumband steckt, das zum Anzünden dient.

Das Verfahren beruht auf der Tatsache, dass die Verbrennungswärme des Aluminiums eine ausserordentlich hohe ist, pro Atom 190 000 kal.; d. h. also: mit der Wärmemenge, welche sich bei der Verbrennung von 27 g Aluminium entwickeln, können 190·000 g = 190 Kilo Wasser von 15° auf 16° erwärmt werden. Die entwickelte Wärme wird ausserdem durch Anwendung schlechter Wärmeleiter zusammengehalten und kommt dadurch dem zu erhitzenden Körper zu gute. Dass dieses tatsächlich der Fall ist, ergibt sich auch daraus, dass bei dem beschriebenen Versuche die äussere Hülle sich während der Verbrennung des Aluminiums noch mit der Hand anfassen lässt.

Aluminium bildet mit vielen Metallen Legierungen, die technisch Verwendung finden. Wir werden sie bei den betreffenden Metallen besprechen.

Aluminiumoxyd, Al_2O_3,

findet sich in der Natur im kristallisierten Zustande und bildet, durch gewisse Beimischungen verschieden gefärbt, u. a. den Rubin (rot durch Chromverbindungen) und den Saphir (blau durch Kobaltverbindungen). Korund ist Aluminiumoxyd, welches infolge eines geringen Eisengehaltes eine gelbe Farbe besitzt: dieses Mineral wird wegen seiner Härte als Schleifmittel (Schmirgel) benutzt. Das Aluminiumoxyd bildet verschiedene in der Natur vorkommende Hydrate, (Hydroxyde), von welchen der Bauxit bereits oben genannt wurde.

Aluminiumhydroxyd, $Al(OH)_3$,

auch Tonerde genannt, entsteht, wenn Aluminiumionen mit Hydroxylionen zusammentreffen. Es bildet einen gallertartigen, durchsichtigen, farblosen Niederschlag, der an der Luft oder beim Erhitzen unter Wasserverlust in das Oxyd, Al_2O_3, übergeht. Das Hydroxyd ist in Wasser praktisch unlöslich und ist eine sehr schwache Base; da das Aluminium dreiwertig ist, liesse sich die Strukturformel des Hydroxyds

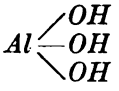
$$Al\begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases}$$

schreiben. Bei der Salzbildung durch Zusatz einer Säure können nun ein, zwei oder drei Hydroxylgruppen durch ein einwertiges Anion einer Säure ersetzt werden; im letzteren Falle entsteht ein normales Salz, in beiden anderen Fällen bilden sich Salze, die noch ein, bzw. zwei Hydroxylgruppen enthalten und daher „basische Salze“ genannt werden. Indessen ist hierbei zu beachten, dass derartige Salze in wässeriger Lösung keine Hydroxylionen liefern, also nicht basisch reagieren.

Bei der Beschreibung der Eigenschaften des metallischen Aluminiums wurde bereits bemerkt, dass es sich in Lösungen von Natron oder Kali unter Wasserstoffentwicklung auflöst. Mit dieser Erscheinung in nahem Zusammenhang steht die Tatsache, dass Aluminiumionen enthaltende Lösungen, welche bei Zusatz von Kalium-, bzw. Natriumhydroxyd erst einen Niederschlag von Hydroxyd liefern, diesen bei weiterem Basezusatz wieder lösen.

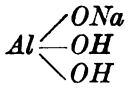
Es entsteht dann dasselbe Salz, welches sich auch bei der Auflösung des Metalls in der betreffenden Base bildet, ein Aluminat. Das Aluminiumhydroxyd reagiert nämlich nicht allein als schwache Base, sondern gleichzeitig auch als schwache Säure, d. h. der im

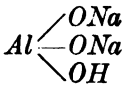
$$Al\begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases}$$

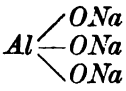


vorhandene Wasserstoff kann ganz oder teilweise von einem Leichtmetall ersetzt werden. So können wir uns z. B. drei verschiedene Natriumaluminate denken:

$$Al\begin{cases} ONa \\ OH \\ OH \end{cases}; \qquad Al\begin{cases} ONa \\ ONa \\ OH \end{cases}; \qquad Al\begin{cases} ONa \\ ONa \\ ONa \end{cases},$$







welche in wässeriger Lösung die Ionen:

$$Na^{\cdot}(H_2AlO_3)', \quad Na^{\cdot}Na^{\cdot}(HAlO_3)'' \text{ bzw. } Na^{\cdot}Na^{\cdot}Na^{\cdot}(AlO_3)'''$$

bilden, doch sind die AlO_3'''-Ionen wenig beständig, ebenso wie die entsprechenden Ionen der Orthophosphorsäure.

Während, wie oben betont wurde, Aluminiumionen in überschüssiger Natron- und Kalilösung infolge Bildung von Aluminaten in Lösung gehen, ist dieses nicht der Fall beim Zusatz von Ammoniumhydroxydlösung. Treffen Ammonium- und Aluminiumionen in wässeriger Lösung zusammen, so bilden sie undissoziiertes Ammoniumhydroxyd und ausserdem Tonerde; da letztere in Ammoniumhydroxyd nicht löslich ist, fällt sie als weisser Niederschlag aus. In der qualitativen Analyse benutzt man diesen Vorgang zur Ausfällung des Al_2O_3 aus Aluminatlösungen mittels einer verdünnten Ammoniumsalzlösung.

Die Lösungen der Aluminate reagieren stark alkalisch, infolge Hydrolyse, und die darin vorhandenen Ionen bilden nichtdissoziiertes $Al(OH)_3$, welches sich mit der Zeit abscheidet, und $NaOH$.

Infolge des äusserst schwachen Säurecharakters des $Al(OH)_3$ zersetzt selbst die schwache Kohlensäure die Lösungen der Aluminate, unter Rückbildung von Hydroxyd, wobei gleichzeitig Natriumcarbonat entsteht. Das

Aluminiumchlorid, $AlCl_3$,

bildet sich, wenn man metallisches Aluminium in einem Strom von Chlorwasserstoff erhitzt; dabei entwickelt sich Wasserstoff. Es wurde 1826 von Oerstedt entdeckt und bildet eine weisse Kristallmasse, welche an feuchter Luft infolge von Chlorwasserstoffbildung raucht.

Beim Erhitzen sublimiert es, d. h. es geht, ohne erst zu schmelzen, in Dampf über. Dieses rührt daher, dass sein Siedepunkt, 183° unter Atmosphärendruck, niedriger liegt als sein Schmelzpunkt.

Wird das Hydroxyd mit überschüssiger Salzsäure behandelt, so entsteht eine Lösung, welche beim Verdunsten ein Hydrat $AlCl_3 . 6 H_2O$ liefert.

Das anhydrische Salz wird in der organischen Chemie sehr häufig benutzt.

Aluminiumsulfat, $Al_2(SO_4)_3$,

wird in der Technik durch Erhitzen der Tonerde mit Schwefelsäure gewonnen. Es bildet ein weisses, schwer kristallisierbares Salz, das sich in Wasser gut löst und infolge Hydrolyse eine saure Lösung liefert. Beim Auskristallisieren seiner Lösung bilden sich Kristalle, welche die Zusammensetzung $Al_2(SO_4)_3 . 18 H_2O$ besitzen.

Löst man Aluminiumsulfat in Wasser und setzt der Lösung eine solche von Kaliumsulfat zu, so kristallisiert beim Einengen dieses Gemisches ein Salz aus, das die Zusammensetzung $AlK(SO_4)_2 + 12 H_2O$ hat. Man nennt es Alaun. Löst man dieses Salz in Wasser, so lässt sich in der Lösung die Gegenwart von Aluminiumionen, Kaliumionen und Sulfationen mit den gewöhnlichen Reagenzien nachweisen, mittels welcher diese Ionen auch sonst nachweisbar sind. Man nennt den Alaun ein Doppelsalz; ein solches Salz gibt ganz allgemein in seiner Lösung dieselben Reaktionen, wie die Ionen seiner Bestandteile. Die Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung eines Doppelsalzes ist gleich der Summe der Gefrierpunktserniedrigungen seiner Komponenten [hier $Al_2(SO_4)_3$ und K_2SO_4].

So ist auch z. B. der Kryolith (S. 291) ein Doppelsalz, welchem die Formel $AlF_3 . 3 NaF$ zukommt. Wir werden derartigen Verbindungen noch öfters begegnen.

Nehmen wir jetzt wieder unsere Betrachtungen über den Alaun, $AlK(SO_4)_2 + 12 H_2O$, auf, so sei erstens bemerkt, dass dieses Salz an einzelnen Orten in der Natur vorkommt und bereits im Altertum den Arabern bekannt war. Heutzutage wird in der Technik statt seiner fast nur das Aluminiumsulfat benutzt, und es waren auch nur die Eigenschaften dieses Salzes, welche zum Gebrauche des Alauns führten.

Wird Alaun erhitzt, so gibt er sein Kristallwasser ab, und das zurückbleibende Salz löst sich darin; bei stärkerem Erhitzen hinterbleibt wasserfreies Salz. Es findet in der Medizin unter dem Namen „gebrannter Alaun“ seiner adstringierenden Eigenschaften wegen Anwendung.

Ferner ist noch zu bemerken, dass Alaun häufig dem Brote zugesetzt wird, um ihm ein schöneres Aussehen zu geben, jedoch ist ein solcher Zusatz bei normaler Backweise durchaus entbehrlich und deshalb als unzulässig zu bezeichnen.

Da die Lösungen der Aluminiumverbindungen durch Hydrolyse gespalten werden, befindet sich in denselben stets ein gewisser Betrag des Hydroxyds. Hiervon macht man in der Färberei Gebrauch und benutzt Lösungen von Aluminiumsalzen als Beizmittel. Das Hydroxyd besitzt nämlich die Eigenschaft, gewisse Farbstoffe, welche von den Gespinstfasern allein nur in geringem Masse festgehalten werden und demnach durch Wasser leicht wieder auszuziehen sind, zu fixieren. Imprägniert man den betreffenden Stoff erst mit einer Alaun-, bzw. Aluminiumsulfatlösung und taucht ihn dann in den Farbstoff ein, so schlägt sich dieser nunmehr mit dem Hydroxyd zusammen auf der Faser nieder, so dass er sich durch Waschen nicht wieder entfernen lässt.

Bei der Darstellung der sog. „Farblacke“ benutzt man gleichfalls diese Eigenschaft des Aluminiumhydroxyds; die mit gewissen Farbstoffen versetzte Base wird trocken mit Firnis zu Malerfarben verrieben.

Auch bei der Papierfabrikation, sowie in der Gerberei, wird Aluminiumsulfat in grossen Massen verarbeitet, doch kann hierauf nicht weiter eingegangen werden.

Ersetzt man im Alaun das Kalium z. B. durch Ammonium oder das Aluminium durch andere dreiwertige Metalle (z. B. Eisen, Chrom, Mangan), so entstehen Salze, deren Zusammensetzung der des „Kalialauns“ analog ist. Man nennt sie deshalb Alaune. Verschiedene dieser Doppelsalze werden wir später noch näher kennen lernen. Hier sei nur bemerkt, dass sie alle gleiche Kristallform besitzen. Das

Aluminiumsilikat

spielt als Ton eine wichtige Rolle in der Fabrikation der Tonwaren. Selbstverständlich können die Einzelheiten dieses Verfahrens hier nicht erörtert werden, doch seien einige Punkte kurz erwähnt.

Die reinste Form des Aluminiumsilikats heisst Porzellanerde oder Kaolin. Es bildet eine weisse Masse, welche auch bei sehr hoher Temperatur noch nicht schmilzt, sondern nur zusammensintert. Schamotte ist we-

niger rein, aber doch noch unschmelzbar und wird zur Ausführung von Heizanlagen verwendet. Die anderen Tonarten sind infolge ihres Gehalts an organischen Stoffen und Eisenverbindungen mehr oder weniger gefärbt. Auch enthalten sie häufig Calciumcarbonat und Magnesiumcarbonat. Beim Erhitzen mit anderen Silikaten zusammen bilden sich Doppelsilikate, welche leichter schmelzen oder auch nur zusammensintern. Zu diesen Arten gehört der Ton, welchen die Töpfer benutzen; auch Steine werden aus diesem Material hergestellt.

Da der erhitzte, sog. gebrannte Ton nicht wasserdicht ist, überzieht man ihn häufig mit einer für Wasser undurchdringlichen Schicht, der Glasur. Sie ist eine Art Glas, doch werden ihr häufig Bleiverbindungen zugesetzt, welche später, wenn die Glasur mit Salz- oder Säurelösungen in Berührung kommt, z. B. beim Kochen von Speisen in Töpfen, welche mit einer derartigen Glasur bekleidet sind, zu Vergiftungen Anlass geben können.

Schliesslich ist von den Aluminiumverbindungen noch das Ultramarin zu nennen. In der Natur findet sich ein Mineral, der Lasurstein (Lapis lazuli), welcher hauptsächlich die Elemente Aluminium, Silicium, Natrium und Schwefel enthält. Man benutzt diesen Stein zur Verzierung und als kostbare Malerfarbe.

Goethe scheint 1787 (italienische Reise) als erster darauf aufmerksam gemacht zu haben, dass sich zuweilen in den Kalköfen eine glasige, blaue Masse bildet, welche zur Herstellung von Kunstgegenständen verwendet werden kann. Die künstliche Darstellung des Ultramarins gelang zuerst Guimet (1827): man bereitet den Farbstoff durch Erhitzen eines Gemenges von Kaolin, Natriumcarbonat und -sulfat, und Schwefel. Durch Änderung der Zusammensetzung des Gemisches lassen sich verschiedene Farben erzeugen; die chemische Natur dieses Stoffes ist noch nicht aufgeklärt.

Während wir das Aluminium als ein sehr verbreitetes Element kennen gelernt haben, bildet

Magnesium ($Mg = 24.36$)

in Form seiner Verbindungen, nur etwa 2—3% der Erdrinde. In freiem Zustande findet man es infolge seiner leichten Oxydierbarkeit nicht in der Natur.

Im Mineralreich trifft man es als Doppelverbindung seines Carbonats mit Calciumcarbonat an; diese Verbindung heisst Dolomit. Auch als Silikat begegnet man ihm. Ferner wurden in zahlreichen Salzablage-

rungen, z. B. bei Stassfurt, andere Doppelsalze des Magnesiums gefunden, welche sogleich zur Besprechung kommen sollen. Das Meerwasser bildet eine unerschöpfliche Quelle für das Chlorid und Bromid, während auch das Wasser vieler Mineralquellen Magnesiumsalze enthält.

In der Pflanzenwelt treffen wir gleichfalls Magnesiumverbindungen an, und auch im Skelett der Tiere, im Blut und in der Milch sind sie vorhanden.

Das Metall selbst, welches zweiwertige Ionen zu bilden vermag, wurde zuerst 1830 von Liebig und gleichzeitig von Bussy abgeschieden, und zwar durch Einwirkung von Kalium auf Chlormagnesium. Bunsen erhielt es 1852 durch Elektrolyse des geschmolzenen Chlorids. Technisch wird es heutzutage durch Elektrolyse des Karnallits hergestellt, eines Doppelsalzes des Magnesiumchlorids und Kaliumchlorids.

Magnesium ist ein silberweisses Metall. Es ist zähe und lässt sich leicht zu Band walzen oder zu Draht ausziehen. Seine Dichte beträgt bei 15° etwa 1·7. Bei 633° schmilzt es und lässt sich gegen 1100° (im Wasserstoffstrom, um einer Oxydation vorzubeugen) destillieren.

Bei gewöhnlicher Temperatur hält es sich an trockener Luft unverändert; in einer feuchten Umgebung dagegen oxydiert es sich und bedeckt sich mit einer Schicht seines Oxyds, MgO. Kochendes Wasser wird von metallischem Magnesium zersetzt unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Magnesiumhydroxyd, $Mg(OH)_2$. Mit verdünnten Säuren liefert Magnesium gleichfalls Wasserstoff, ausserdem die entsprechenden Salze.

Magnesium brennt an der Luft mit glänzender, weisser Flamme, welche chemisch sehr wirksam (aktinisch) ist, d. h. die von der Flamme ausgesandten Strahlen sind imstande, starke chemische Zersetzungen hervorzurufen. So geht, wie wir früher gesehen haben (S. 96), die Bildung von HCl aus seinen Elementen unter dem Einflusse dieser Strahlen mit grosser Geschwindigkeit vor sich. In der Photographie benutzt man die schnelle Verbrennung des Magnesiumpulvers zur Herstellung von Momentaufnahmen, nämlich im sog. Blitzlicht. Man bläst möglichst fein verteiltes Magnesium durch eine Flamme, und dabei verbrennt es unter Bildung einer weissen Wolke von Magnesiumoxyd.

Auch in der Feuerwerkerei wird Magnesium verwendet.

In neuerer Zeit stellt man eine Legierung von Magnesium und Aluminium her, das Magnalium, welches gewisse recht brauchbare Eigenschaften besitzt.

In der Medizin finden viele Magnesiumverbindungen Anwendung als Laxantia. Auch der Gebrauch vieler magnesiumverbindungenhaltiger Mineralwässer ist auf diese Wirkung zurückzuführen. Man nennt sie

infolge ihres bitteren Geschmackes, welcher den farblosen Magnesiumionen zukommt, Bitterwässer. Das

Magnesiumoxyd, MgO,

welches als Mineral in der Natur vorkommt, ist seit dem 17. Jahrhundert bekannt. Es wurde bereits zu dieser Zeit in Rom als Universalheilmittel zum Verkauf angeboten. Im Grossen stellt man es her durch Erhitzen des Magnesiumcarbonats, welches unter Kohlensäureverlust in das Oxyd (Magnesia usta oder gebrannte Magnesia) übergeht. Wie wir bereits beim Magnesium gesehen haben, bildet sich Magnesiumoxyd beim Verbrennen des Metalls als feiner, weisser Staub. Erst bei sehr hoher Temperatur, im elektrischen Ofen, lässt sich das Oxyd verflüchtigen. In neuerer Zeit werden Tiegel und Röhren, welche hohen Temperaturen ausgesetzt werden sollen, aus diesem Material angefertigt.

Mit Säuren verbindet es sich leicht zu Salzen, deshalb wird es in der Medizin als Bindemittel der sich im Magen abscheidenden Säure benutzt.

Magnesiumoxyd, welches nicht zu stark erhitzt worden ist, vereinigt sich mit Wasser zu Magnesiumhydroxyd, $Mg(OH)_2$.

Diese Verbindung entsteht auch, wenn magnesiumionhaltige Lösungen mit hydroxylionhaltigen zusammentreffen. Sie bildet dann einen weissen, breiigen Niederschlag, welcher in Wasser schwer löslich ist und durch Erwärmen unter Wasserverlust in das Oxyd übergeht. Dass das Hydrat, wenn auch wenig, so doch merklich löslich ist in Wasser, ergibt sich aus der Tatsache, dass es auf befeuchtetem, rotem Lackmuspapier blaue Flecke erzeugt.

In den wässerigen Lösungen der Ammoniumsalze löst sich Magnesiumhydroxyd sehr leicht auf, und da diese Tatsache in der Analyse häufig benutzt wird, wollen wir die Umsetzungen, welche dabei eine Rolle spielen, etwas näher betrachten.

Ammoniumhydroxyd ist, wie wir bereits wissen, in wässeriger Lösung nur sehr wenig in seine Ionen zerfallen. Treffen also in einer Lösung Ammoniumionen und Hydroxylionen zusammen, so werden sie sich zu undissoziiertem Ammoniumhydroxyd vereinigen, mit anderen Worten, sowohl Ammoniumionen wie Hydroxylionen verschwinden. Werden in eine wässerige Lösung von Magnesiumhydroxyd, in welcher Magnesium- und Hydroxylionen vorhanden sind, Ammoniumionen gebracht, z. B. durch Zusatz einer verdünnten Chlorammoniumlösung, so verbinden sich die Ammoniumionen mit den Hydroxylionen, welche von dem Magnesiumhydroxyd herrühren, zu undissoziiertem Ammonium-

hydroxyd. Da hierdurch das Gleichgewicht in der Lösung gestört wird, muss eine neue Menge Magnesiumhydroxyd in Lösung gehen, um Hydroxylionen nachzuliefern. Die neu in Lösung getretenen Hydroxylionen werden wieder von Ammoniumionen fortgenommen, usw. Es werden diese Vorgänge so lange fortdauern, bis alles Magnesiumhydroxyd in Lösung gegangen ist, oder bis sich das Gleichgewicht zwischen Magnesiumionen und Hydroxylionen wieder hergestellt hat. Schliesslich ist also das Magnesium als Magnesiumionen, das Chlor als Chlorionen in der Lösung vorhanden.

Die Chlorverbindung des Magnesiums, das

Magnesiumchlorid, $MgCl_2$,

lässt sich darstellen durch Verbrennen des Metalls im Chlorstrom. Wie bereits oben mitgeteilt wurde, findet es sich im Meerwasser und in vielen Mineralien, so z. B. in der Doppelverbindung, $MgCl_2.KCl.6H_2O$, dem Karnallit, welcher in Stassfurt vorkommt.

Das Chlorid, welches sich auch durch Behandlung des Oxyds mit Salzsäure herstellen lässt, bildet ein weisses, leicht zerfliessliches, in Wasser sehr lösliches Salz, das bei gewöhnlicher Temperatur mit 6 Molekeln Kristallwasser kristallisiert. Es schmeckt sehr bitter und zersetzt sich beim Erhitzen unter Chlorwasserstoffverlust. In neuerer Zeit wird dieser Vorgang auch zur Herstellung von Salzsäure benutzt.

Ausser zur Darstellung von Magnesium und von Salzsäure wird das Chlormagnesium auch zum sog. Appretieren von Baumwoll- und Leinenstoffen verwendet. Um ihnen scheinbar Aussehen und Gewicht dichter, stoffreicher Tuche zu geben, werden sie durch Chlormagnesiumlösungen gezogen und dann langsam getrocknet; die weichen und seidenglänzenden Chlormagnesiumkristalle vereinigen sich dabei sehr fest mit der Gespinstfaser und erteilen ihr einen erhöhten Glanz, welcher das Publikum täuscht. Selbstverständlich wird das scheinbar recht dichte Tuch zu einem unscheinbaren Lappen, sobald es zum ersten Male nass wird.

Infolge der erwähnten Chlorwasserstoffentwicklung greift Chlormagnesium bei höherer Temperatur Metalle an, und daher ist bei der Speisung von Dampfkesseln darauf zu sehen, dass dieses Salz nicht in dem zur Speisung verwendeten Wasser vorkommt.

Ihrer praktischen Verwendung wegen sei hier die Schwefelverbindung des Magnesiums, das

Magnesiumsulfid, MgS,

erwähnt, welches man auch als das Magnesiumsalz der Schwefelwasserstoffsäure, H_2S, auffassen kann.

Es entsteht bei Einwirkung von Schwefeldämpfen auf im Wasserstoffstrom erhitztes Magnesium als gelbgraue Masse, welche durch Wasser zersetzt wird:

$$MgS + 2H_2O = Mg(OH)_2 + H_2S.$$

Diese Reaktion kann bei toxikologischen Untersuchungen zur Herstellung von völlig reinem Schwefelwasserstoff dienen (vgl. auch S. 279). Es ist dann natürlich darauf zu achten, dass auch zur Darstellung des MgS reine Materialien verwendet werden.

Allgemein bekannt ist das

Magnesiumsulfat, $MgSO_4$,

oder Bittersalz, welches bei gewöhnlicher Temperatur mit 7 Molekeln Kristallwasser kristallisiert.

Das $MgSO_4 . 7H_2O$ besitzt, wie sein medizinischer Name andeutet, einen bitteren Geschmack, und es bildet einen Bestandteil der Bitterwässer, die wir schon oben (S. 299) genannt haben, und welche in der Medizin vielfach benutzt werden.

Magnesiumnitrid, Mg_3N_2,

entsteht, wenn Magnesium in einer Stickstoffatmosphäre oder in Ammoniakgas erhitzt wird.

Es hat bei der Abscheidung der Edelgase (S. 152) aus der Luft gute Dienste geleistet, als man ihr den Stickstoff entziehen wollte. Wird Magnesiumnitrid, welches eine gelbliche Masse bildet, mit Wasser übergossen, so findet folgender Vorgang statt:

$$Mg_3N_2 + 6H_2O = 3Mg(OH)_2 + 2NH_3.$$

Von den phosphorsauren Salzen des Magnesiums kommt hier nur das

Magnesiumammoniumphosphat, $MgNH_4PO_4$,

in Betracht, das in der Analyse verwendet wird. Es kristallisiert bei gewöhnlicher Temperatur mit 6 Molekeln Kristallwasser. Es entsteht, wenn Phosphationen in ammoniakalischer Lösung mit Magnesiumionen zusammentreffen. Wird das Salz erhitzt, so geht es in Magnesiumpyrophosphat, $Mg_2P_2O_7$, über, indem es Ammoniak und Wasser verliert.

Es dient zur quantitativen Magnesiumbestimmung, indem man dessen Verbindungen erst als Magnesiumammoniumphosphat fällt, dieses dann in Pyrophosphat überführt und als solches wägt.

Unter dem Namen Magnesiamischung versteht man eine wässerige Lösung von Chlormagnesium, Chlorammonium und Ammoniak.

Bringt man dieses Gemisch in eine Lösung, welche Phosphationen enthält, so bildet sich gleichfalls Magnesiumammoniumphosphat. Dieses Gemisch kann also zur Bestimmung der Phosphorsäure, bzw. ihrer Salze dienen.

Das kohlensaure Salz des Magnesiums,

Magnesiumcarbonat, $MgCO_3$,

kommt in der Natur nicht nur als solches, sondern auch als Dolomit, als Doppelverbindung mit Calciumcarbonat vor (S. 283). Ein Gemenge des Magnesiumcarbonats mit Magnesiumhydroxyd entsteht unter Entwicklung von CO_2 in wässeriger Lösung stets, wenn Magnesiumionen und Carbonationen zusammentreffen.

Die Menge des dem Carbonat beigemischten Hydroxyds nimmt mit steigender Temperatur und stärkerer Verdünnung zu. Bei der Bildung des Hydroxyds spielt die Hydrolyse der Carbonate eine Rolle, doch kann hierauf nicht näher eingegangen werden.

Das basische Magnesiumcarbonat bildet ein weisses Pulver (Magnesia alba) und findet in der Medizin zu denselben Zwecken Anwendung wie das Oxyd.

Durch Einleiten von Kohlendioxyd in eine wässerige Aufschlämmung des basischen Carbonats entsteht das normale Salz, welches beim Erhitzen unter Kohlendioxydabgabe wieder in das basische übergeht.

In der Technik verwendet man Magnesiumcarbonat zur Herstellung von Steinen, welche als Ofenwände hohen Temperaturen ausgesetzt werden sollen.

Schliesslich sei hier noch einiger Silikate des Magnesiums gedacht, welche in zahlreichen Mineralien vorkommen.

Talk ist ein sehr weiches Silikat, das, je nach den darin enthaltenen Beimischungen, weiss, grün, braun oder rosarot ist. Talkpulver fühlt sich fettig an und wird als Polier-, Schleif- und als reibungsverminderndes Mittel verwendet (beim Anziehen der Handschuhe und Stiefel), auch als Schminke, sowie zur Herstellung von Stiften in der Pastellmalerei.

Auch Meerschaum, Speckstein und Asbest sind Silikate des Magnesiums.

Meerschaum wird zur Herstellung von Pfeifen verwendet. Der Speckstein wird besonders von den Chinesen zur Anfertigung von Kunstgegenständen gebraucht. Den Asbest verarbeitet man wegen seiner faserigen Struktur und Unverbrennbarkeit zu Asbestpapier und -pappe, zu Pfropfen und dgl., im allgemeinen zu Gegenständen, welche hohen Temperaturen Widerstand leisten müssen.

Die Verbindungen, aus welchen man das

Zink ($Zn = 65{\cdot}4$)

gewinnt, sind das Sulfid (Zinkblende), sowie das Carbonat (Galmei). Im freien Zustande findet man das Metall sehr selten in der Natur, doch war seine Legierung mit Kupfer, das sog. Messing, schon Jahrhunderte vor Beginn unserer Zeitrechnung bekannt. Das Metall selbst wird im 15. Jahrhundert zuerst genannt, doch scheint man es schon früher gekannt zu haben. Man stellt es dar durch Reduktion des Zinkoxyds mittels Kohle bei hoher Temperatur, nach der Gleichung:

$$ZnO + C = Zn + CO.$$

Um es aus Zinkblende zu gewinnen, wird dieselbe erst durch Röstung, d. i. Erhitzen unter Luftzutritt, in das Oxyd übergeführt. Das Carbonat geht durch einfaches Erhitzen unter Kohlendioxydentwicklung in das Oxyd über, das dann in der eben geschilderten Weise weiter verarbeitet wird.

Die Reduktionstemperatur des Oxyds liegt höher als der Siedepunkt des Metalls; das gebildete Zink entweicht also dampfförmig und wird in geeigneten Apparaten kondensiert. Ist die Temperatur des Kondensationsraumes nicht sehr hoch, so gewinnt man als Produkt den sog. Zinkstaub.

Auch durch Elektrolyse von geschmolzenem Chlorzink wird Zink dargestellt, wenn auch in kleinem Massstabe.

Reines Zink ist ein bläulichweisses Metall, das bei 419° schmilzt und unter Atmosphärendruck bei 918° siedet. Seine Dichte beträgt etwa 7 bei 15°. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Zink hart und brüchig, bei 100°—150° ist es weich und lässt sich dann zu dünnen Platten auswalzen. Bei etwa 200° wird es wieder spröde und lässt sich leicht pulverisieren. Wahrscheinlich hängen diese Eigenschaften mit dem Bestehen verschiedener allotroper Formen des Metalls zusammen. An der Luft oxydiert es sich langsam unter Mitwirkung des Kohlendioxyds und der Feuchtigkeit, indem es sich mit einer dünnen Schicht Oxyd bedeckt, dem Carbonat beigemischt ist. Das darunterliegende Metall wird durch die Oxydschicht gegen weitere Oxydation geschützt.

Erhitzt man geschmolzenes Zink in einem offenen Tiegel, so verbrennt es unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs mit blendendem Licht zu Oxyd, welches als weisser Rauch, der lana philosophica der Alchemisten, in die Luft aufsteigt.

Mit Chlor und Schwefel verbindet sich das Zink sehr leicht; von

verdünnten Säuren, mit Ausnahme von Salpetersäure (S. 164), wird es unter Wasserstoffentwicklung in das der Säure entsprechende Zinksalz umgesetzt.

Das Metall wird in grossem Massstabe im täglichen Leben verwendet: so zur Herstellung des Zinkblechs, welches zur Dachbedeckung dient, in den galvanischen Elementen, zur Darstellung des sog. galvanisierten Eisens, d. i. Eisenblech, welches durch Eintauchen in geschmolzenes Zink mit einer Zinkschicht bedeckt wird, da das Zink der Witterung besser widersteht als das Eisen, schliesslich zur Fabrikation verschiedener Legierungen (S. 236) mit anderen Metallen.

Das Zink ist ein zweiwertiges Metall, dessen Ionen farblos und giftig sind.

Zinkoxyd, ZnO,

lässt sich leicht durch Verbrennen des Zinks darstellen, wobei man es, wie erwähnt, als ein weisses, lockeres Pulver erhält. Durch Erhitzen des Hydroxyds oder des Carbonats lässt es sich ebenfalls bereiten. Zinkoxyd hat bei 15° die Dichte 5·4. Beim Erhitzen nimmt es eine gelbe Farbe an; die weisse Farbe kehrt aber beim Erkalten wieder zurück.

Im täglichen Leben ist es unter dem Namen Zinkweiss bekannt und findet als Anstrichfarbe Verwendung. Es wird im Gegensatz zu dem später zu besprechenden Bleiweiss nicht von Schwefelwasserstoff gebräunt, da die entstehende Verbindung (Zinksulfid) eine weisse Farbe hat. In der Medizin gebraucht man das Zinkoxyd zur Darstellung von Salben. Das

Zinkhydroxyd, $Zn(OH)_2$,

bildet sich leicht als weisse Gallerte, wenn man die Lösung eines Zinksalzes mit Kali- oder Natronlauge vermischt, also Zinkionen mit OH-Ionen zusammenbringt. Ein Überschuss der Base ist zu vermeiden, weil das Zinkhydroxyd schwach saure Eigenschaften hat und demnach imstande ist, wie das Aluminiumhydroxyd (S. 293) mit Basen Salze von der Zusammensetzung:

$$Zn\begin{cases} ONa \\ ONa \end{cases}$$

zu bilden. Diese Salze, Zinkate genannt, sind in Wasser löslich.

Auch in Ammoniaklösung löst sich das Zinkoxyd, doch können die dabei herrschenden Verhältnisse an dieser Stelle nicht näher erörtert werden.

Zinkhydroxyd bildet ebenso wie das Oxyd ein weisses Pulver, das

mit Säuren leicht Salze bildet. Von den Salzen seien nur die wichtigsten erwähnt.

Das Chlorzink oder

Zinkchlorid, $ZnCl_2$,

lässt sich durch Erhitzen von Zink in einem Chlorstrom, oder durch Einwirkung von Salzsäure auf Zink darstellen. Durch Eindampfen der Lösung erhält man ein wasserhaltiges Salz, das bei stärkerem Erhitzen in einem Strom von Chlorwasserstoff Wasser verliert. Der Zweck dieser Arbeitsweise wird uns alsbald klar werden. Das wasserfreie Salz stellt eine weisse Masse dar, die bei 262° schmilzt und bei 730° siedet. Seine Dichte beträgt 2·8 bei 15°. Es ist sehr hygroskopisch und zerfliesst an feuchter Luft. In Wasser löst es sich leicht; es findet dabei aber eine hydrolytische Spaltung statt, und beim Eindampfen der Lösung erhält man ein basisches Salz:

$$Zn\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}.$$

Dieses ist schwerlöslich, und demzufolge tritt eine Trübung der Lösung ein. Um der Bildung dieser basischen Verbindung vorzubeugen, leitet man während des Eindampfens Chlorwasserstoff ein.

Das Zinkchlorid wird in der Technik zum Konservieren von Holz verwendet, weil es antiseptische Eigenschaften hat; ferner beim Löten, sowie in der Medizin als Ätzmittel.

Das Zinkjodid, ZnJ_2, ist dem Chlorid sehr ähnlich; es wird in der Mikroskopie gebraucht. Das

Zinksulfid, ZnS,

dessen Vorkommen in der Natur als Zinkblende wir schon erwähnten, bildet sich sehr leicht, wenn man ein Gemisch von Zinkstaub und Schwefelblumen entzündet. Unter heftigem Glühen verbinden sich die beiden Elemente. Durch Fällen einer Lösung eines Zinksalzes mit Schwefelammonium bildet es sich ebenfalls als weisser Niederschlag dessen Entstehung zum Nachweis von Zinkionen dienen kann. Von Säuren wird es unter Schwefelwasserstoffentwicklung gelöst.

Wichtiger ist das

Zinksulfat, $ZnSO_4$,

das bei gewöhnlicher Temperatur mit 7 Molekeln Wasser kristallisiert und als Nebenprodukt bei der Darstellung von Wasserstoff aus Zink und Schwefelsäure entsteht.

Das wasserfreie Salz bildet sich direkt beim schwachen Rösten des Zinksulfids nach der Gleichung:

$$ZnS + 2\,O_2 = ZnSO_4.$$

Ausser dem Salz mit 7 Molekeln Wasser kennt man noch andere Salze, welche weniger Kristallwasser enthalten.

Das Zinksulfat findet in der Technik und in der Medizin Anwendung. Auch wird es manchmal beim Brotbacken dem Mehl zugesetzt, um ihm ein weisseres Aussehen zu geben. Diese Verwendungsart ist selbstverständlich absolut unzulässig und strafbar.

Zinkcarbonat, $ZnCO_3$,

welches in der Natur als Galmei und als Zinkspat vorkommt, lässt sich nicht durch Fällen einer Lösung eines Zinksalzes mit einer Carbonationen enthaltenden Lösung darstellen, weil es sofort unter Kohlendioxydentwicklung in ein basisches Salz übergehen würde.

In den Zinkerzen, aus welchen das Zink gewonnen wird, nämlich Galmei und Zinkblende, kommt häufig noch ein anderes Metall vor, das den Namen:

Kadmium ($Cd = 112{\cdot}4$)

erhalten hat. Es wurde 1817 von Strohmeyer und beinahe gleichzeitig auch von einigen andern Chemikern entdeckt. Allein, also ohne Begleitung von Zink, findet man es nicht in der Natur. Man stellt es dar aus dem bei der Verhüttung kadmiumhaltiger Zinkerze zuerst in die Vorlagen übergehenden braunen Zinkstaub, indem man denselben wiederholten Destillationen unterwirft. Das Kadmium ist leichter flüchtig als das Zink und kondensiert sich daher zuerst in den Vorlagen, während das Zink noch zurückbleibt.

Das Kadmium ist ein weisses Metall, das bei 321° schmilzt und bei etwa 770° siedet. Man hat es in Porzellangefässen im Vakuum destillieren können. Beim Abkühlen des geschmolzenen Metalls kristallisiert es. Seine Dichte beträgt 8·6 bei 15°. Es ist im Gegensatz zum Zink bei gewöhnlicher Temperatur walzbar und lässt sich auch zu Draht ausziehen. Beim Biegen eines Kadmiumstabes gibt er ein eigentümliches Geräusch von sich; man nennt es das Schreien des Kadmiums, das durch das Aneinanderreiben der Kadmiumkristalle hervorgerufen wird.

An der Luft und bei gewöhnlicher Temperatur oxydiert sich das Kadmium nicht. Beim Erhitzen verbrennt es zu braunem Oxyd.

Von Wasser wird es bei Siedehitze nicht angegriffen. In Salz-

säure oder Schwefelsäure geht es unter Wasserstoffentwicklung in die entsprechenden Salze über.

Das Metall findet nur geringe Verwendung. Es dient u. a. zur Darstellung leicht schmelzbarer Legierungen; sein Amalgam wird u. a. in der Zahntechnik gebraucht, und hierzu eignet es sich besonders, weil es bald erstarrt, und sein Ausdehnungskoeffizient dem der Zahnsubstanz nahezu gleich ist.

Das Kadmium ist in seinen Verbindungen zweiwertig; Kadmiumionen sind farblos. Das

Kadmiumoxyd, CdO,

ist ein braunes Pulver, das sich durch Verbrennen des Metalls, sowie durch Glühen des Nitrats darstellen lässt.

Das Hydroxyd, $Cd(OH)_2$, ist in analoger Weise zu erhalten, wie das Zinkhydroxyd, unterscheidet sich von demselben aber dadurch, dass es sich in Kali- und Natronlauge nicht löst. Indessen gibt es mit Ammoniak eine in Wasser lösliche Verbindung.

Kadmiumsulfid, CdS,

bildet sich als schöner, gelbgefärbter Niederschlag, wenn man in die wässerige Lösung eines Kadmiumsalzes Schwefelwasserstoff einleitet. Gegen verdünnte Salzsäure ist es beständig. Man verwendet es unter dem Namen Kadmiumgelb oder kurz Kadmium als Malerfarbe. Das

Kadmiumsulfat, $CdSO_4$,

kristallisiert, je nach der Temperatur, bei welcher es sich aus der gesättigten Lösung absetzt, mit verschiedenem Kristallwassergehalt. Bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich das Salz $3\,CdSO_4 . 8\,H_2O$, welches bei etwa 74° einen Umwandlungspunkt besitzt und dann in das Salz $CdSO_4 . H_2O$ übergeht.

Zweiundzwanzigste Vorlesung.

Schon bei den ältesten Kulturvölkern war das

Eisen ($Fe = 55{\cdot}9$)

in Gebrauch, jedoch lässt es sich nicht feststellen, wann dieses Metall zuerst gewonnen worden ist.

Infolge seiner grossen Oxydationsfähigkeit findet man es nur äusserst selten im metallischen Zustande, vor allem in den Meteoriten, den Bruchstücken zertrümmerter Himmelskörper. Wenn sie sich der Erde nähern, erglühen sie infolge der Reibung in der Luft und zerspringen beim Auftreffen auf die Erdoberfläche in Stücke. In zahllosen Mineralien, im Wasser, im Staube der Luft finden sich Eisenverbindungen, und im Zusammenhange damit auch im Pflanzen- und Tierkörper; dort spielt es besonders eine wichtige Rolle.

Völlig reines Eisen, wie es z. B. zu analytischen Zwecken benutzt wird, lässt sich durch Elektrolyse gewisser Eisensalzlösungen herstellen. Es ist ein bläulichgraues, zähes Metall, welches bei etwa 1600° schmilzt. Im elektrischen Ofen lässt es sich bei sehr hoher Temperatur verflüchtigen. Seine Dichte ist 7·8 bei 15°. Es besitzt, wie viele Metalle, einen schwachen Geruch.

Reines Eisen lässt sich durch Berührung mit einem Magneten vorübergehend magnetisch machen.

In trockener Luft, bzw. in trockenem Sauerstoff, bleibt es bei gewöhnlicher Temperatur (praktisch) unverändert, in feuchter Luft dagegen verbindet es sich unter Beteiligung des Wasserdampfes der Atmosphäre zu einem rotbraunen Pulver, dem Eisenrost, welcher wesentlich aus Eisenhydroxyd besteht. Die gebildete Rostmasse hebt sich von dem Metall ab, so dass dann eine frische Schicht desselben frei wird, und das „Rosten" ungehindert fortschreiten kann (S. 19 und 71).

Wir sagten soeben, dass Eisen in trockener Luft, bzw. in trockenem Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur fast unverändert bleibt. Liegt es in kompakter Form vor, so oxydiert es sich nur langsam. Ist es äusserst fein verteilt, wie es z. B. beim Erhitzen gewisser Eisenverbindungen, etwa

Eisenoxalat, im Wasserstoffstrom gewonnen wird, so oxydiert es sich mit grosser Geschwindigkeit, sobald es nur mit Luft oder Sauerstoff in Berührung kommt. Infolge der dabei eintretenden Wärmeentwicklung gerät das Eisen ins Glühen. Man nennt solches fein verteiltes Eisen pyrophores Eisen. Diese Erscheinung ist allgemeiner Art: Metalle, welche sich im kompakten Zustand (praktisch) nicht oxydieren, tun es wohl, sobald sie in geeigneter Weise in fein verteilten Zustand übergeführt werden, so dass ihre Oberfläche der Sauerstoffeinwirkung eine entsprechend grössere Angriffsfläche bietet. Nur die später zu besprechenden „Edelmetalle" dürften in dieser Beziehung eine Ausnahme bilden.

Um Eisen vor dem Rosten zu schützen, wird es mit einem Gemisch von Mennige (einer Bleiverbindung, die wir später kennen lernen werden) und Leinöl angestrichen oder, was dauerhafter ist, mit einer Zinkschicht überzogen (sog. galvanisiertes Eisen). Zu dünnen Platten ausgewalztes Eisen, sog. Eisenblech, wird durch Eintauchen in geschmolzenes Zinn mit einem Überzug aus diesem Metall bedeckt und dann als Weissblech zur Herstellung von Konservenbüchsen und vielerlei anderen Gebrauchsgegenständen benutzt. Werden Eisenstücke der Einwirkung des Wassers ausgesetzt, so wird letzteres unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Eisenoxyd zerlegt; mit fein verteiltem Eisen (Eisenpulver) verläuft der Vorgang der grösseren an der Reaktion beteiligten Oberfläche entsprechend viel schneller, und die Wasserstoffentwicklung lässt sich dabei deutlich beobachten. Solches fein verteiltes Eisen wird häufig zur Ausführung von Reduktionen verwendet.

Übergiesst man Eisen mit verdünnten Säuren, so zersetzt es dieselben unter Wasserstoffentwicklung und Bildung eines Salzes. In Salpetersäure bestimmter Konzentration wird das Eisen, ebenso wie das Aluminium (S. 292), passiv.

Reines Eisen findet im täglichen Leben keine Anwendung, umsomehr benutzt man jedoch einige Abarten des Eisens, welche wir jetzt besprechen wollen.

Zur Darstellung des (technischen) Metalls werden Eisenerze, und hauptsächlich solche, welche aus Sauerstoffverbindungen des Eisens bestehen, in sog. Hochöfen mittels Kohlen und dem sich daraus bildenden Kohlenoxyd reduziert (S. 208). Auf die dabei stattfindenden, verwickelten Vorgänge kann hier nicht weiter eingegangen werden. Nur sei bemerkt, dass manche phosphorhaltige Eisenarten, welchen man zuvor ihren Schwefel entzogen hat, unter Zusatz von gebranntem Kalk mittels Kohle reduziert werden, wobei sich eine Schlacke bildet, die im

gemahlenen Zustande ein vorzügliches künstliches Düngemittel liefert, das bereits früher (S. 281) erwähnte Thomasphosphatmehl. Der Name rührt daher, dass das beschriebene Verfahren zur Eisengewinnung von Thomas ausgearbeitet worden ist.

Das aus dem Hochofen abfliessende Roheisen enthält 2—3% Kohlenstoff. Eisen ist nämlich imstande, sich mit Kohlenstoff zu verbinden, und die dabei entstehende Verbindung löst sich in überschüssigem Eisen auf. Die Fähigkeit dieses Metalls, Kohlenstoff zu lösen, feste Lösungen (S. 236) damit zu bilden, spielt bei der Gewinnung des technischen Produkts eine grosse Rolle.

Da die technisch wichtigen Eigenschaften des Eisens u. a. in hohem Masse von der Menge des darin gelöst vorhandenen Kohlenstoffs abhängen, wird es, je nach dem Zwecke, zu welchem es später verwendet werden soll, mit verschiedenem Kohlenstoffgehalt dargestellt.

Man unterscheidet in dieser Hinsicht drei Arten Eisen: Gusseisen, Stahl und Schmiedeeisen. Das Gusseisen enthält am meisten, das Schmiedeeisen am wenigsten Kohlenstoff.

Metallisches Eisen wird als „Ferrum pulveratum“ oder „Ferrum reductum“ in der Medizin verwendet.

Bei der Behandlung der Metalloide haben wir einige Elemente kennen gelernt, welchen wir auf Grund der Zusammensetzung ihrer Verbindungen wechselnde Valenz zuzuschreiben genötigt waren. So haben wir gesehen, dass z. B. der Phosphor sich sowohl als drei- wie auch als fünfwertiges Element verhalten kann (S. 175).

Die nämliche Erscheinung, wechselnde Valenz, treffen wir auch beim Eisen an, und später werden wir noch eine Anzahl anderer Metalle kennen lernen, welche sich ebenso verhalten.

Eisen kann zwei-, bzw. dreiwertig sein und dementsprechend in den wässerigen Lösungen seiner Salze zwei-, bzw. dreiwertige Ionen bilden.

Eisensalze, in welchen das Eisen als zweiwertiges Metall auftritt, nennt man Ferroverbindungen; das zweiwertige Eisenion heisst Ferroion. Salze, in welchen das Eisen dreiwertig ist, heissen Ferrisalze; das dreiwertige Eisenion bezeichnet man mit dem Namen Ferriion.

Ehe wir nun zur Besprechung der Ferro-, bzw. Ferrisalze und deren Lösungen übergehen, erscheint es angebracht, einiges über die Nomenklatur auf diesem Gebiete vorauszuschicken. Denken wir uns die Sauerstoffverbindung des zweiwertigen Eisens, so wird derselben, der Zweiwertigkeit des Sauerstoffs entsprechend, die Formel *FeO* (Ferrooxyd, auch Eisenoxydul genannt) zukommen müssen. Handelt es sich

um die Sauerstoffverbindung des dreiwertigen Eisens, so wird ihr die Formel Fe_2O_3 (Ferrioxyd, Eisenoxyd) zukommen. Ferroverbindungen werden dementsprechend auch Eisenoxydulverbindungen, Ferriverbindungen auch Eisenoxydverbindungen genannt. Der dem Ferrooxyd entsprechenden Chlorverbindung werden wir die Formel $FeCl_2$ (Ferrochlorid) geben müssen, der Chlorverbindung, welche aus dem Ferrioxyd entsteht, dagegen die Formel $FeCl_3$ (Ferrichlorid).

Betrachten wir das Verhältnis, welches zwischen FeO, dem Ferrooxyd, und Fe_2O_3, dem Ferrioxyd, besteht, etwas näher, so ergibt sich, dass letztere Verbindung (Fe_2O_3) pro Atom Eisen mehr Sauerstoff enthält als erstere. Wir können somit sagen, dass Ferrioxyd durch Oxydation aus dem Ferrooxyd entstanden ist, oder umgekehrt, dass Ferrooxyd sich durch Reduktion des Ferrioxyds bildet.

Man hat nun die Begriffe Oxydation und Reduktion etwas erweitert und wendet sie nicht allein auf die Sauerstoffverbindungen des zwei-, bzw. dreiwertigen Metalls an, sondern auch auf die Verbindungen, welche von jenen abgeleitet gedacht werden können.

Da man z. B. Ferrochlorid aus Ferrooxyd darstellen kann durch Ersetzung des Sauerstoffs durch die äquivalente Menge Chlor, Ferrichlorid aber, indem man im Ferrioxyd den Sauerstoff in gleicher Weise durch Chlor ersetzt, sagt man: Ferrichlorid entsteht durch Oxydation aus Ferrochlorid, oder: Ferrochlorid bildet sich bei der Reduktion des Ferrichlorids. Allgemeiner lässt sich das Gesagte auch folgendermassen ausdrücken: Den Übergang der Verbindungen des zweiwertigen Eisens in die entsprechenden Verbindungen des dreiwertigen nennt man Oxydation, den Übergang der Verbindungen des dreiwertigen Eisens in die entsprechenden Verbindungen des zweiwertigen nennt man Reduktion.

Wie gestalten sich nun die Verhältnisse, wenn wir die Salze des Eisens in wässeriger Lösung betrachten, wenn es sich also um Ferri-, bzw. Ferroionen handelt? Bei der Besprechung der Theorie der elektrolytischen Dissoziation wurde gesagt, dass wir uns die Ionen vorzustellen haben als Atome, welche mit bestimmten Elektrizitätsmengen beladen sind. Wählen wir die Ladung eines Atoms eines einwertigen Elementes in wässeriger Lösung zur Einheit der Elektrizitätsmengen, so trägt ein zweiwertiges Element, wie einschlägige Untersuchungen aufs genaueste erwiesen haben und bei Besprechung des Schwefelwasserstoffs (S. 125) bereits kurz erwähnt wurde, pro Atom zwei, ein dreiwertiges drei dieser Ladungen usw. Dabei ist zu bemerken, dass Metallionen stets positive Ladungen besitzen.

Wird ein Ferrosalz in Wasser aufgelöst, so wird das darin vor-

handene zweiwertige Eisen Ferroionen bilden, die also zwei positive Ladungen besitzen, $Fe^{\cdot\cdot}$; ein Ferrisalz dagegen liefert, da das Eisen darin dreiwertig ist, Eisenionen mit drei positiven Ladungen, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ (Ferriionen).

Ferroionen lassen sich mit Hilfe gewisser Stoffe in Ferriionen überführen. Diesen Vorgang, welcher also darin besteht, dass das Ferroion eine weitere positive Ladung aufnimmt, nennt man im Anschluss an das oben über die ungelösten Salze Mitgeteilte gleichfalls Oxydation des betreffenden Ions. Umgekehrt nennt man den Übergang des Ferriions in das Ferroion, welcher gleichbedeutend ist mit dem Verlust einer positiven Ladung, Reduktion. Es fragt sich nun, wie die positive Ladung, welche beim Übergang von $Fe^{\cdot\cdot}$ in $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ aufgenommen wird, geliefert werden kann. Die Antwort lautet dahin, dass sie einem anderen, gleichzeitig zugegenen, positiv geladenen Ion entzogen werden kann, welches dadurch in den neutralen, ungeladenen Zustand übergeht oder, wenn es mehrere positive Ladungen besitzt, einen weniger positiv geladenen Zustand annimmt.

Bringt man z. B. eine wässerige Ferrosalzlösung, etwa Ferrochlorid, mit einer Goldsalzlösung zusammen, so werden dem Goldion seine drei positiven Ladungen entzogen, unter Bildung von Ferriionen. Infolgedessen schlägt sich das Gold entladen (als neutrales Metall) nieder.

$$3\,Fe^{\cdot\cdot}Cl'Cl' + Au^{\cdot\cdot\cdot}Cl'Cl'Cl' = 3\,Fe^{\cdot\cdot\cdot}Cl'Cl'Cl' + Au.$$

Aber auch neutrale Moleküle können die erforderliche positive Ladung liefern, wobei sie selbst negative Ionen liefern. Ein Beispiel dieser Art liefert uns die Überführung des Ferroions in Ferriion durch gasförmiges (neutrales) Chlor:

$$2\,Fe^{\cdot\cdot}Cl'Cl' + Cl_2 = 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot}Cl'Cl'Cl'.$$

Bei diesem Vorgang waren zu Anfang nur vier negative Ladungen (den $2\,Cl'Cl'$ entstammend) vorhanden; nachdem sich die Reaktion vollzogen hat, sind in der Lösung sechs negative Ladungen ($2\,Cl'Cl'Cl'$) zugegen, welche dadurch entstanden sind, dass dem neutralen, also gleichstark positiv und negativ geladenen Chlor zwei positive Ladungen entzogen sind, welche zur Überführung der Ferroionen in Ferriionen gedient haben.

Der obengenannte Übergang der Ferriionen in Ferroionen (Reduktion), welcher einer Entziehung einer positiven Ladung entspricht, tritt z. B. ein, wenn man eine Ferrisalzlösung mit Zinnchlorür, $SnCl_2$, zusammenbringt. Wir werden später sehen, dass das Zinn zwei-, bzw. vierwertige Ionen zu bilden imstande ist. Es werden nun die den Ferriionen

entzogenen positiven Ladungen von den zweiwertigen Zinnionen aufgenommen, diese erhalten vier Ladungen, werden also oxydiert:

$$2\,Fe'''\,Cl'\,Cl'\,Cl' + Sn''\,Cl'\,Cl' = 2\,Fe''\,Cl'\,Cl' + Sn''''\,Cl'\,Cl'\,Cl'\,Cl'.$$

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass sich die Lösungen der Ferrosalze an der Luft leicht oxydieren; unter dem Einfluss des Luftsauerstoffs gehen sie dabei in Lösungen der entsprechenden Ferrisalze über, falls die zur Salzbildung erforderliche Säuremenge vorhanden ist. Die dazu erforderlichen positiven Ladungen werden von den Wasserstoffionen geliefert, welche mit dem Sauerstoff in (neutrales) Wasser übergehen.

$$4\,Fe''\,Cl'\,Cl' + O_2 + 4\,H'\,Cl' = 4\,Fe'''\,Cl'\,Cl'\,Cl' + 2\,H_2O.$$

Ist Salzsäure nicht zugegen, so verläuft der Vorgang nach dem Schema:

$$4\,FeCl_2 + O_2 + 2\,H_2O = 4\,FeCl_2(OH),$$

und es entsteht ein basisches Ferrichlorid, d. h. ein Salz, das noch Hydroxyd enthält. Wir kommen auf diesen Vorgang später noch zurück.

Von den Ferroverbindungen des Eisens sei zuerst das

Ferrooxyd, FeO,

oder Eisenoxydul genannt, welches sich nicht als solches in der Natur findet, sich aber beim Erhitzen gewisser organischer Eisensalze bildet. Das

Ferrohydroxyd, $Fe(OH)_2$,

welches man als das Hydrat des Ferrooxyds auffassen kann, entsteht, wenn die wässerige Lösung eines Ferrosalzes mit Kali- oder Natronlösung vermischt wird. Das reine Hydroxyd ist weiss, doch hält es schwer, es wirklich rein zu erhalten, da es bereits von Spuren Sauerstoff, welche leicht in den benutzten Lösungen vorhanden sein können, zu Ferrihydroxyd oxydiert wird. Das so entstandene Ferrihydroxyd bildet mit dem Ferrohydroxyd eine schwarze Verbindung, und die Gegenwart derselben in dem weissen Niederschlag der Ferroverbindung gibt ihr ein grünliches Aussehen. An der Luft wird der Niederschlag grünschwarz, und nach einiger Zeit herrscht die braune Farbe des Ferrihydroxyds vor. Man benutzt Ferrohydroxyd, um Gasgemischen ihren Sauerstoffgehalt zu entziehen; es nimmt denselben aber viel langsamer auf als Phosphor.

Mit Säuren liefert reines Hydroxyd die entsprechenden Ferrosalze, wenn für völligen Ausschluss des Luftsauerstoffs gesorgt wird.

Ferrochlorid, $FeCl_2$,

oder Eisenchlorür, welches bei gewöhnlicher Temperatur mit 4 Molekeln Kristallwasser kristallisiert, haben wir bereits bei der Darstellung des Schwefelwasserstoffs aus Schwefeleisen kennen gelernt (S. 123). Es bildet sich dabei nach der Gleichung:

$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S.$$

An der Luft bedeckt es sich infolge eintretender Oxydation mit einer braunen Schicht von basischem Ferrisalz (S. 313).

Da Ferroionen nahezu farblos sind, ist dementsprechend die wässerige Lösung des Ferrochlorids (wie aller Ferrosalze) nur schwach (grün) gefärbt. Man benutzt eine salzsaure Lösung des Salzes häufig als Reduktionsmittel bei der Bestimmung der Salpetersäure in Nitraten. Diese werden nämlich von $FeCl_2$ zu Stickoxyd und Wasser reduziert, während das Salz selbst in Ferrichlorid, $FeCl_3$, übergeht.

$$KNO_3 + 3FeCl_2 + 4HCl = KCl + 3FeCl_3 + 2H_2O + NO.$$

Fängt man das aus einer bestimmten Gewichtsmenge des zu analysierenden Nitrates entwickelte Stickoxyd in einer in ccm geteilten Messröhre auf, so lässt sich aus dem erhaltenen Gasvolumen der Gehalt an KNO_3 berechnen. Häufig benutzt man dazu den in Fig. 57 abgebildeten Apparat. In dem Kochkolben bringt man eine Ferrochloridlösung zum Sieden und lässt, nachdem die Luft aus dem Apparat verdrängt ist, aus dem aufgesetzten Hahntrichter die zu untersuchende nitrathaltige Flüssigkeit langsam zutropfen. Das entwickelte Stickoxyd wird dann in dem Messrohr über einer verdünnten Natronlösung (reines Wasser löst NO ziemlich beträchtlich!) gesammelt und gemessen.

Wasserfreies $FeCl_2$ entsteht, wenn man trocknen Chlorwasserstoff über Eisendraht leitet, welcher sich in einem erhitzten Rohr befindet. Es entweicht Wasserstoff, und bei sehr hoher Temperatur sublimiert das Salz in Form kleiner Blättchen. Bringt man sie in Wasser, so lösen sie sich darin unter starker Wärmeentwicklung. Das

Ferrosulfid, FeS,

auch Schwefeleisen genannt, haben wir gleichfalls bereits früher kennen gelernt und dabei auch einiges über seine Darstellung erfahren (S. 123). Auch wurde damals seine Verwendung zur Entwicklung des Schwefelwasserstoffs eingehend erörtert.

Eine Verbindung von der Zusammensetzung FeS_2, welche zweifaches Schwefeleisen genannt wird, findet sich als Mineral und

trägt als solches den Namen Eisenkies oder Pyrit. Es wird zur Darstellung des Schwefeldioxyds bei der Schwefelsäurefabrikation benutzt. Wird es nämlich an der Luft erhitzt (geröstet), so verbrennt es zu Eisenoxyd und SO_2:

$$4\,FeS_2 + 11\,O_2 = 2\,Fe_2O_3 + 8\,SO_2.$$

Da Steinkohlen häufig etwas Pyrit enthalten, und dieser sich schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich oxydiert, so kann durch die dabei entwickelte Wärmemenge, welche die Temperatur und damit die

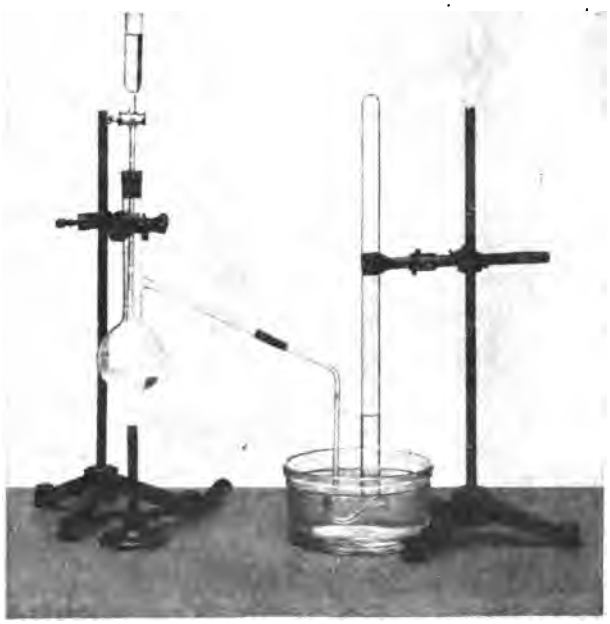


Fig. 57.

Oxydationsgeschwindigkeit erhöht, schliesslich die Temperatur so hoch steigen, dass sog. Selbstentzündung der Kohlen eintritt.

Das wichtigste Ferrosalz ist das

Ferrosulfat, $FeSO_4$,

(Eisenoxydulsulfat), welches bei gewöhnlicher Temperatur in hellgrünen Kristallen mit $7\,H_2O$ kristallisiert und im täglichen Leben Eisenvitriol genannt wird. Schon im Mittelalter war es bekannt. In der Natur kommt es nur an vereinzelten Stellen vor. In der Industrie

stellt man es her durch Rösten gewisser Pyrite in feuchtem Zustande.

Durch Ausziehen mit Wasser wird das leichtlösliche Ferrosulfat seinen Beimischungen entzogen und kann dann weiter durch Eindampfen gewonnen werden. In früherer Zeit wurde dieses Salz zur Herstellung der Schwefelsäure, dem Vitriolöl, benutzt, daher wird dieses Sulfat auch Eisenvitriol genannt. Jetzt haben andere Methoden (S. 135) dieses Verfahren zur Schwefelsäuredarstellung verdrängt.

Das Salz entsteht gleichfalls, wenn Eisen in verdünnter Schwefel-

Fig. 58.

säure gelöst wird. Um einer Oxydation vorzubeugen, ist dabei der Luftsauerstoff sorgfältig fern zu halten. Man erreicht dieses durch die in Fig. 58 abgebildete Vorrichtung. Durch den das Eisen und die Säure enthaltenden Kolben, welcher auf einem Wasserbade erwärmt wird, leitet man Kohlendioxyd, welches zweckmässig einer Bombe entnommen wird.

Weniger leicht oxydiert sich die wässerige Lösung des Doppelsalzes, das Ferrosulfat mit Ammoniumsulfat bildet, und welchem die Formel $FeSO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 6H_2O$ zukommt. Es ist in festem Zustande hellgrün gefärbt, heisst auch Ferroammoniumsulfat oder Mohrsches

Salz und findet bei einem später zu beschreibenden analytischen Verfahren sehr häufig Verwendung.

Im Laboratorium bedient man sich oft einer konzentrierten $FeSO_4$-Lösung zum Nachweis der Salpetersäure, bzw. ihrer Salze (S. 166). Zu diesem Zwecke versetzt man unter Abkühlung den zu untersuchenden Stoff mit konzentrierter Schwefelsäure und schichtet vorsichtig die Ferrosulfatlösung darüber. Ist Salpetersäure, bzw. eines ihrer Salze zugegen, so bildet sich daraus durch Reduktion Stickoxyd, welches sich in der Ferrosulfatlösung auflöst (S. 173) unter Bildung einer braunen Zone an der Berührungstelle der Flüssigkeitsschichten.

Der Eisenvitriol dient ferner als Desinfektionsmittel, zur Bereitung gewisser Tintensorten, sowie in der Färberei zum Schwarzfärben. In den beiden letzten Fällen benutzt man die Eigenschaft des Eisenvitriols, unter Mitwirkung des Sauerstoffs mit gewissen organischen Säuren schwarzgefärbte Verbindungen zu bilden. Auch bei der Darstellung vieler anderer Verbindungen des Eisens, welche später besprochen werden sollen, spielt das Salz eine Rolle. In der Medizin finden zahlreiche Ferroverbindungen als Stahlpräparate Verwendung, wenn es gilt, dem Blute Eisen zuzuführen.

Ferrocarbonat, $FeCO_3$,

bildet sich, wenn Ferroionen und Carbonationen zusammentreffen. Findet dies in wässeriger Lösung statt, so entsteht ein grünlichweisser, praktisch unlöslicher Niederschlag, welcher sich in kohlendioxydhaltigem Wasser unter Bildung von Ferrobicarbonat löst. In dieser Form findet man häufig kohlensaures Eisen in Gewässern, welche einem eisenhaltigen Boden entstammen. Verliert solches Wasser Kohlendioxyd, so tritt Rückbildung von Ferrocarbonat ein, welches sich indessen unter der Einwirkung des Luftsauerstoffs oxydiert, wobei Braunfärbung eintritt.

Ferrooxalat, FeC_2O_4,

entsteht, wenn man eine wässerige Lösung eines Ferrosalzes mit oxalsäureionhaltigen Lösungen behandelt. Es fällt ein in Wasser (praktisch) unlöslicher Niederschlag aus. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass das entstandene Ferrooxalat im Gegensatz zu den anderen Ferrosalzen, welche grünlich gefärbt sind, eine gelbe Farbe besitzt. Ferrooxalat löst sich in überschüssiger Kaliumoxalatlösung unter Bildung eines komplexen Salzes. Da diese Lösung starke reduzierende Wirkung besitzt, benutzt man sie, wie wir später erfahren werden, in der Photographie.

Von den Ferriverbindungen führen wir hier Ferrihydroxyd, $Fe(OH)_3$, Ferrioxyd, Fe_2O_3, sowie Ferrichlorid, $FeCl_3$, an. Das

Ferrihydroxyd, $Fe(OH)_3$,

kommt in der Natur vor. Es bildet den wesentlichen Bestandteil des Brauneisensteins, ist darin jedoch mehr oder weniger mit Sand und Ton vermischt. Dieses Mineral wird in grossem Massstabe zur Eisengewinnung verwendet.

Das Hydroxyd lässt sich bereiten durch Behandlung einer Ferrisalzlösung mit einer Base; während aber Aluminiumhydroxyd von überschüssigem Kali oder Natron unter Bildung von Aluminaten gelöst wird, tritt ein solcher Vorgang hier nicht ein. Doch ist zu beachten, dass Ferrihydroxyd in sehr konzentrierten Lösungen dieser Basen etwas löslich ist, und dementsprechend erhält man bei der Darstellung von KOH und $NaOH$ in eisernen Gefässen stets eisenhaltige Produkte. Werden diese in viel Wasser gelöst, so tritt Zersetzung der gebildeten Eisenverbindungen ein, und es fällt ein brauner, eisenhaltiger Niederschlag aus.

Ferrihydroxyd ist sehr schwach basisch und bildet einen braunen, gallertartigen Niederschlag, welcher sich beim Kochen der Lösung, aus welcher er sich gebildet hat, absetzt und durch Filtrieren davon getrennt werden kann. Wird der Niederschlag erhitzt, so geht er unter Wasserverlust in Ferrioxyd, Fe_2O_3, über:

$$2\,Fe(OH)_3 - 3\,H_2O = Fe_2O_3.$$

Während das frischgefällte Hydroxyd in Säuren löslich ist und dann das der benutzten Säure entsprechende Ferrisalz bildet, löst es sich nicht mehr in Säuren, wenn man es lange Zeit hat stehen lassen. Es scheint beim Stehen eine Umwandlung in eine andere, schwerer lösliche Modifikation einzutreten.

Ferrihydroxyd bildet leicht kolloidale Lösungen: wir werden hierauf sogleich bei der Behandlung des Eisenchlorids näher zurückkommen.

Roteisenstein ist ein Mineral, das in der Natur weit verbreitet ist und hauptsächlich aus

Ferrioxyd, Fe_2O_3,

besteht. Dass letzteres sich auch beim Erhitzen des Ferrihydroxyds bildet, haben wir soeben bereits mitgeteilt.

Von den Sauerstoffverbindungen des Eisens ist schliesslich noch der Magneteisenstein zu nennen. Derselbe ist ein schwarzes, kristallinisches, ziemlich reines Erz, welches hauptsächlich aus Fe_3O_4 besteht,

einem Stoff, welchen man als eine Verbindung von Eisenoxyd mit Eisenoxydul betrachten kann:

$$Fe_3O_4 = Fe_2O_3 + FeO.$$

Man nennt Fe_3O_4 auch Eisenoxyduloxyd. Das

Ferrichlorid, $FeCl_3$,

Eisenchlorid, findet sich in der Natur nur selten. Zu seiner Darstellung wird metallisches Eisen in einem Chlorstrom erhitzt. Bei etwa 285° geht es, ohne sich vorher zu verflüssigen, in Dampf über und erstarrt an den kälteren Stellen des Apparates zu granatroten Blättchen.

Das Verhalten dieses Salzes erinnert in einigen Punkten an dasjenige des Aluminiumchlorids: in Wasser löst es sich unter starker Wärmeentwicklung zu einer gelbbraunen Lösung und bildet, wenn es sich bei gewöhnlicher Temperatur aus seiner Lösung abscheidet, $FeCl_3 . 6H_2O$. Wird dieses kristallwasserhaltige Salz, welches in wachsähnlichen, gelben Stücken in den Handel gelangt, erhitzt, so tritt, wie beim Aluminiumchlorid, Zersetzung ein. Es entweicht Chlorwasserstoff, und Eisenoxyd bleibt zurück.

Eine wässerige Lösung von $FeCl_3$ entsteht auch, wenn man in eine solche von $FeCl_2$ Chlor einleitet, also die Lösung des Chlorürs oxydiert (S. 312). Da sich in sehr verdünnten wässerigen Eisenchloridlösungen nur Chlorionen und Ferriionen befinden, erstere farblos sind, und die Lösungen des genannten Salzes meist auch keine Farbe besitzen, dürfen wir schliessen, dass Ferriionen, ebenso wie Ferroionen, gleichfalls farblos sind.

Da Ferrihydroxyd eine äusserst schwache Base ist, findet in allen Ferrisalzlösungen Hydrolyse statt, und diese Salze reagieren demzufolge stark sauer. Wären in diesen Lösungen nur Ferriionen und farblose Anionen der betreffenden Säuren vorhanden, so müssten sie gleichfalls farblos sein. Dem ist indes nicht so. Ferrichloridlösungen z. B. sind rotbraun gefärbt; diese Farbe rührt von rotbraunem Ferrihydroxyd her, einem der Produkte der Hydrolyse, welche nach der Gleichung:

$$2FeCl_3 + 6H_2O = 6HCl + 2Fe(OH)_3$$

verläuft.

Auch bei dieser Hydrolyse handelt es sich um ein Gleichgewicht, das sich u. a. mit der Temperatur verschiebt, und zwar in dem Sinne, dass die rechts vom Gleichheitszeichen stehenden Stoffe bei höherer Temperatur an Menge zunehmen, oder mit anderen Worten: die Hydrolyse nimmt mit der Temperatur zu. Dies lässt sich dadurch nachweisen,

dass man eine wässerige Ferrichloridlösung kocht; die Lösung wird alsdann durch Mehrbildung von Ferrihydroxyd dunkler gefärbt. Kühlt man sie darauf ab, so verläuft der Vorgang (sehr langsam) rückwärts, und damit geht die Farbe gleichfalls zurück. Wir schreiben also obige Gleichung besser in folgender Weise:

$$2\,FeCl_3 + 6\,H_2O \rightleftarrows 6\,HCl + 2\,Fe(OH)_3,$$

wodurch wir zum Ausdruck bringen, dass es sich um ein Gleichgewicht handelt.

Ferrihydroxyd ist in Ferrichloridlösungen sehr löslich, und man kann selbst einen ziemlich grossen Betrag frischgefällten Hydroxyds in einer solchen Lösung auflösen. Hier, wie auch bei der eben beschriebenen Hydrolyse, erhält man es im kolloidalen Zustand, und es zeigt dann auch die typischen Eigenschaften einer solchen Lösung. So lässt es sich durch Dialyse (S. 40) aus seiner Lösung rein gewinnen. Bringen wir eine Lösung von Hydroxyd in Chlorid auf einen Dialysator, so wird die infolge der Hydrolyse des Ferrichlorids gleichzeitig vorhandene Salzsäure durch die Membran des Dialysators hindurchgehen. Infolgedessen wird eines der Reaktionsprodukte fortgenommen, das Gleichgewicht also gestört, und es muss neue Salzsäure entstehen. Diese geht wieder durch die Membran usw. Schliesslich wird auf derselben eine wässerige (rote) Lösung von kolloidalem $Fe(OH)_3$ zurückbleiben. Dieselbe wird in der Medizin als Ferrum oxydatum dialysatum verwendet.

Durch Zusatz von Elektrolyten wird eine solche kolloidale Lösung gefällt: das Hydroxyd scheidet sich in Flocken aus (S. 40).

Ferrichloridlösung dient bei Verwundungen als blutstillendes Mittel (Liquor stipticus).

Ferrisulfat, $Fe_2(SO_4)_3$,

hat für uns nur insofern Bedeutung, als es selbst oder in Form seines Doppelsalzes mit $(NH_4)_2SO_4$, dem Eisenammoniakalaun $Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ bei einer später beim Silber zu beschreibenden quantitativen Analysenmethode als Indikator benutzt wird. Ferrisulfat entsteht, wenn eine Ferrosulfatlösung nach Zusatz von Schwefelsäure mit Salpetersäure oxydiert wird. Durch Eindampfen der Lösung erhält man ein gelbliches Pulver, das sich in Wasser langsam löst. Das genannte Doppelsalz lässt sich darstellen durch Vermischen der Lösungen der beiden Komponenten. Es ist in reinem Zustande farblos, meist aber durch beigemengte Verunreinigungen blassviolett gefärbt. In Wasser löst es sich, wie alle Ferrisalze, infolge der eintretenden Hydrolyse mit rotbrauner Farbe.

Da die Cyanverbindungen des Eisens in der qualitativen Analyse sowie in der Technik eine bedeutende Rolle spielen, wollen wir auch über diese Salze einiges mitteilen.

Wird Kaliumcyanid-(Cyankalium-)lösung mit Eisenpulver gekocht, so findet folgender Vorgang statt:

$$Fe + 6KCN + 2H_2O = K_4Fe(CN)_6 + 2KOH + H_2.$$

Beim Eindampfen der Lösung kristallisieren honiggelbe Kristalle aus, welche die Zusammensetzung $K_4Fe(CN)_6 . 3H_2O$ besitzen. Wird der wässerigen Lösung dieses Salzes ein Reagens auf Kaliumionen zugesetzt (ein solches ist, wie wir später sehen werden, eine wässerige Platinchlorwasserstoffsäurelösung), so entsteht ein für die Gegenwart von Kaliumionen charakteristischer Niederschlag, das gelbe Kaliumsalz der Platinchlorwasserstoffsäure. Es sind somit in der Lösung des $K_4Fe(CN)_6$, welches gelbes Blutlaugensalz heisst, Kaliumionen vorhanden. Untersucht man die Lösung durch Zusatz geeigneter Reagenzien auf Eisenionen und Cyanionen, so gelingt ihr Nachweis nicht. Eisen, bzw. Cyan sind demnach nicht als freie Ionen vorhanden, sondern, wie speziell dazu ausgeführte Versuche dargetan haben, in Form komplexer Ionen, als sogenannte Ferrocyanionen, $Fe(CN)_6''''$. Da auf ein Ferrocyanion vier Kaliumionen kommen, muss ersteres vierwertig sein.

Das gelbe Blutlaugensalz bietet uns ein Beispiel einer grossen Klasse von Verbindungen, welche man komplexe Verbindungen nennt.

Sie entstehen öfters beim Zusammenbringen mehrerer Verbindungen in wässeriger Lösung, scheinbar in derselben Weise also, wie Doppelsalze (S. 295). Von diesen unterscheiden sie sich aber durch den Umstand, dass sich die Ionen ihrer Komponenten nicht mehr als solche in der Lösung befinden und demnach auch nicht durch die für sie charakteristischen Reagenzien nachgewiesen werden können.

Da bei der Komplexsalzbildung die beteiligten Ionen als solche verschwinden, wobei sie sich zu einem Ionenkomplex vereinigen, werden die Eigenschaften der Lösungen solcher Salze nicht mehr gleich der Summe der Eigenschaften ihrer Komponentlösungen sein. So ist denn auch die Gefrierpunktserniedrigung der Lösung eines komplexen Salzes nicht gleich der Summe der Gefrierpunktserniedrigungen, welche die Komponenten, ceteris paribus, einzeln ergeben würden.

Wir werden später noch andere komplexe Verbindungen kennen lernen, doch weisen wir bereits hier darauf hin, dass die Auflösung des Kadmiumhydroxyds in ammoniakhaltigen Lösungen, von welcher oben (S. 307) die Rede war, auf die Bildung einer in Wasser löslichen komplexen Verbindung von Kadmiumhydroxyd und Ammoniak zurückzuführen ist.

Das gelbe Blutlaugensalz verdankt seinen Namen der Tatsache, dass es sich auch aus Blut durch Einwirkung von Kaliumcarbonat und Eisen herstellen lässt. Man nennt es auch

Ferrocyankalium, $K_4Fe(CN)_6$,

oder Kaliumferrocyanid. Dieses Salz ist nach Umstehendem (S. 321) ein komplexes Salz, und zwar das Kaliumsalz der komplexen Ferrocyanwasserstoffsäure, $H_4Fe(CN)_6$, welche entsteht, wenn eine (wässerige) konzentrierte Lösung von gelbem Blutlaugensalz mit starker Salzsäure behandelt wird; sie bildet dann einen weissen, kristallinischen, leicht zersetzlichen Niederschlag, der 1814 von Porrett entdeckt wurde.

Wichtig ist die Anwendung des Kaliumferrocyanids als Reagens auf Eisenionen. Bringt man seine wässerige Lösung unter Luftabschluss in eine ferroionenhaltige Lösung, so entsteht Ferroferrocyanid, $Fe_2[Fe(CN)_6]$, das Ferrosalz der Ferrocyanwasserstoffsäure, das sich als weisser Niederschlag absetzt. Diese weisse Verbindung ist sehr empfindlich gegen Sauerstoff. Äusserst geringe Mengen desselben oxydieren sie schon zu Ferriferrocyanid, einer intensiv blauen Verbindung, welche wir sogleich besprechen werden. Daher wird das Ferroferrocyanid als empfindliches Reagens auf Sauerstoff benutzt.

Bringt man eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz mit Ferriionen zusammen, so entsteht ein tiefblauer Niederschlag von Ferriferrocyanid, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, welcher unter dem Namen Berliner Blau bekannt ist. Diese Verbindung wurde 1704 von einem Berliner Farbenkünstler, namens Diesbach, entdeckt und findet heute noch als Malerfarbe Verwendung. Diese Reaktion auf Ferriverbindungen ist sehr empfindlich, doch sei hervorgehoben, dass der Niederschlag sich nur in saurer Lösung bildet, Basen zersetzen ihn. Hierbei liefern die 4 Eisenatome, welche in der Ferristufe zugegen sind, Ferrihydroxyd, während das in der Verbindung als Ferrocyan vorhandene Eisen unverändert bleibt:

$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12\,KOH = 3\,K_4Fe(CN)_6 + 4\,Fe(OH)_3.$$

Das Anion $Fe(CN)_6$ kann nicht nur vierwertig auftreten, wie in den soeben geschilderten Fällen, sondern auch dreiwertig, und heisst dann Ferricyanion. Es liegt hier also ein ähnlicher Unterschied vor, wie zwischen Ferro- und Ferriionen, welche sich nur durch die Anzahl ihrer Ionenladungen unterscheiden. Da nun eine Zunahme der positiven Ladungen einer Abnahme der negativen gleichwertig ist, entspricht das Ferroion $Fe^{\cdot\cdot}$ dem Ferrocyanion, $Fe(CN)_6^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, und das Ferri-

ion, Fe''', dem Ferricyanion, $Fe(CN)_6'''$, wie es ja auch die Namen angeben. Das

Kaliumferricyanid, $K_3Fe(CN)_6$

oder rote Blutlaugensalz, entsteht in Form von wasserfreien, dunkelroten Kristallen, wenn man die Lösung des gelben Blutlaugensalzes in der Wärme mit Chlor oder Brom behandelt und darauf kristallisieren lässt:

$$2\,K_4Fe(CN)_6 + Cl_2 = 2\,K_3Fe(CN)_6 + 2\,KCl.$$

Ferroionen rufen in der Lösung dieses Salzes einen dunkelblauen Niederschlag von Ferroferricyanid hervor, auch Turnbulls Blau genannt. Ferriionen dagegen färben die Lösung des roten Blutlaugensalzes nur etwas dunkler, indem sie lösliches Ferriferricyanid bilden; unter dem Einfluss des Lichtes geht diese Verbindung in blaues Ferroferricyanid über. Diese Umsetzung wird in dem sog. Lichtpausverfahren verwendet, einem photographischen Verfahren, das hier nicht näher erörtert werden kann.

Von den Schwefelcyan(Rhodan)eisenverbindungen ist das

Ferrirhodanid, $Fe(CNS)_3$,

zu nennen, welches wir später, bei der Behandlung des Silbers, als ein wichtiges Hilfsmittel zu dessen Bestimmung kennen lernen werden. Es bildet sich, wenn Ferriionen und Rhodanionen, CNS', zusammentreffen; da es im nichtdissoziierten Zustande blutrot gefärbt ist, wird jeder Umstand, der die Dissoziation des in Lösung vorhandenen Rhodanids zurückdrängt, diese Farbe deutlicher hervortreten lassen. Dementsprechend wird ein Zusatz von CNS-Ionen, z. B. in Form des löslichen Kaliumrhodanids, die rote Färbung verstärken. Da die Farbe des Eisenrhodanids äusserst intensiv ist, kann man durch Zusatz von Rhodankalium zu einer Eisenlösung noch sehr geringe Spuren von Ferriionen darin nachweisen.

Dreiundzwanzigste Vorlesung.

Wir wollen jetzt zur Besprechung zweier dem Eisen in mancher Hinsicht sehr ähnlicher Metalle, des Kobalts und Nickels, übergehen.

Kobalt ($Co = 59{\cdot}0$)

wurde 1735 von Brandt entdeckt. In kleinen Mengen findet man es im Meteoreisen, während mehrere Mineralien bekannt sind, in welchen es neben Eisen, Schwefel, Arsen usw. vorkommt.

Es lässt sich durch Reduktion des aus den Erzen darzustellenden Oxyds mit Kohle gewinnen. Auch durch Reduktion mit Wasserstoff gelingt die Abscheidung, bequemer aber durch Verwendung des Aluminiums als Reduktionsmittel, nach dem Goldschmidtschen Verfahren, das wir früher (S. 292) zur Erzeugung hoher Temperaturen angewandt haben. Wird das Oxyd eines zu reduzierenden Metalls, hier das Kobaltoxyd, in der dort beschriebenen Weise mit Aluminiumpulver gemischt und das Gemisch angezündet, so erhält man einen „Regulus“ des Metalls, d. h. man findet dasselbe nach der Reduktion in Form eines Metallblocks in dem benutzen Tiegel.

Kobalt ist ein graues Metall, das bei sehr hohen Temperaturen schmilzt. Seine Dichte beträgt 8·6 bei 15°. Es ist ziemlich hart und wie Eisen auch magnetisch. Das durch Reduktion mit Wasserstoff erhaltene, pulverförmige Metall ist pyrophorisch. Das kompakte Metall aber ist an der Luft beständig und oxydiert sich erst beim Erhitzen merklich. Es verbindet sich mit Chlor und mit Kohlenstoff. Auch Wasser wirkt bei höherer Temperatur auf Kobalt ein. Während Salzsäure und Schwefelsäure es nur schwer angreifen, gibt es mit Salpetersäure leicht das Nitrat $Co(NO_3)_2$.

Technische Anwendung hat dieses Metall noch nicht gefunden.

Obgleich man mehrere Sauerstoffverbindungen des Kobalts kennt, liefert es nur Salze, welche den Ferrosalzen entsprechen, in welchen das Metall also als zweiwertiges Element fungiert. Man nennt die Verbindungen des zweiwertigen Kobalts Kobaltoverbindungen; Kobaltoionen haben eine rote Farbe. Das

Kobaltooxyd, CoO,

oder Kobaltoxydul entsteht als grünes Pulver durch Erhitzen des Hydroxyds, $Co(OH)_2$, bei Abwesenheit von Sauerstoff; dieses (blaue) Hydroxyd lässt sich aus Kobaltosalzen mittels Alkalien unter Ausschluss der Luft erhalten. Erhitzt man das Oxydul an der Luft auf Rotglühhitze, so nimmt es Sauerstoff auf und verwandelt sich in Kobaltoxydul-oxyd, Co_3O_4; es findet hier also der nämliche Vorgang statt wie beim Eisen.

Durch Glühen von Kobaltonitrat wird

Kobaltioxyd, Co_2O_3,

erhalten. Es hat den Charakter eines Superoxyds, denn, mit Salzsäure erwärmt, liefert es Chlor, unter Bildung von Kobaltochlorid, nach der Gleichung:

$$Co_2O_3 + 6\,HCl = 2\,CoCl_2 + Cl_2 + 3\,H_2O.$$

Kobaltochlorid, $CoCl_2$,

bildet mehrere Verbindungen mit wechselndem Kristallwassergehalt.

Die wasserreicheren, wie $CoCl_2.6\,H_2O$, sind im festen Zustande rosarot gefärbt, während die wasserärmeren eine blaue Farbe besitzen. Die wässerigen Lösungen dieses Hexahydrats haben eine rote Farbe, beim Erhitzen färben sie sich blau. Für dieses Verhalten sind verschiedene Erklärungen gegeben worden, doch liegt bisher noch keine vor, welche alle dabei auftretenden Erscheinungen einheitlich erklärt. Wir wollen deshalb nicht näher darauf eingehen.

Tränkt man Papier mit einer wässerigen Lösung von Kobaltochlorid, so bläut es sich in einer trocknen Umgebung, da das wasserhaltige, schwach rosa gefärbte Salz unter Wasserverlust in ein wasserärmeres, blau gefärbtes übergeht. Man benutzt wegen der genannten Eigenschaft das Kobaltochlorid zur Darstellung der sog. „sympathetischen Tinte", einer schwach rot gefärbten Lösung eines Kobaltosalzes. Diese Tinte war schon im Anfang des 18. Jahrhunderts bekannt. Beim Erwärmen des damit beschriebenen Papiers erscheinen die Schriftzüge in blauer Farbe.

Auch zur Anfertigung ganz roher Hygrometer benutzt man die erwähnte Eigenschaft, die übrigens allen Kobaltosalzen zukommt. Wird nämlich irgend ein Gewebe, welches mit der Lösung eines Kobaltosalzes imprägniert wurde, der Luft ausgesetzt, so nimmt die Farbe des Gewebes, je nach der Feuchtigkeit der Luft, einen roten bis blauen Farbton an.

Leitet man Schwefelwasserstoff in die saure Lösung eines Kobaltosalzes ein, so erhält man, ebenso wie beim Eisen, keinen Niederschlag. Mit Schwefelammonium dagegen schlägt sich schwarzes Schwefelkobalt, CoS, nieder, das sich jedoch, nachdem es sich einmal gebildet hat, in verdünnten Säuren nicht löst. Auch für dieses Verhalten steht die Erklärung noch aus. Das

Kobaltsulfat, $CoSO_4$,

kristallisiert bei gewöhnlicher Temperatur wie das Ferrosulfat mit 7 Molekeln Wasser. Die

Kobaltsilikate

beanspruchen einiges Interesse. Bei der Besprechung des Glases haben wir schon gesehen, dass geringe Beimischungen gewisser Metalloxyde demselben verschiedene Farben erteilen (S. 285). Kobaltoxydul liefert ein dunkelblau gefärbtes Glas. Diese Erscheinung war schon den Römern und Ägyptern bekannt. Schmilzt man Kobaltoxydul mit Quarz zusammen, so erhält man ein intensiv blaues Glas, das, aufs feinste gepulvert, als Smalte in den Handel kommt. Es ist eine äusserst beständige Maler- und Anstrichfarbe.

Wie bereits oben erwähnt wurde, ist das

Nickel ($Ni = 58{\cdot}7$)

dem Kobalt sehr nahe verwandt. Es wurde 1751 von Cronstedt zuerst dargestellt. In der Natur findet es sich, verbunden mit Arsen, als Weissnickelkies und als Kupfernickel, das seinen Namen seiner Kupferfarbe verdankt, jedoch kein Kupfer enthält.

Zur Gewinnung des Metalls stellt man sich nach Methoden, auf welche hier nicht näher eingegangen werden kann, Nickeloxyd dar und reduziert es dann mittels Kohle bei Weissglut, nach der Gleichung:

$$NiO + C = Ni + CO.$$

Auch durch Elektrolyse seiner wässerigen Lösungen wird das Metall gewonnen.

Im Laboratorium führt man die Reduktion des Oxyds mittels Wasserstoff aus. Findet dieselbe bei nicht zu hoher Temperatur (etwa 300°) statt, so erhält man es in Form eines pyrophoren Pulvers, das in der organischen Chemie als Katalysator verwendet wird. Reines kompaktes Nickel ist ein grauweisses Metall, welches härter ist als Eisen. Es schmilzt bei 1484°; seine Dichte beträgt bei 15° etwa 9. Es ist magnetisch, aber schwächer als das Eisen.

An der Luft oxydiert sich Nickel bei gewöhnlicher Temperatur kaum, im Gegensatz zum Kupfer und Eisen. Da es auch von der vereinigten Wirkung von Wasser, Sauerstoff und Kohlensäure nicht angegriffen wird, wird es in der Technik in vielen Fällen statt des Eisens oder Kupfers verwendet, wenn ein Metall solchen Einflüssen ausgesetzt werden muss.

Von den Halogenen, sowie von Säuren, wird Nickel angegriffen. Mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure entwickelt es Wasserstoff, in konzentrierter Salpetersäure wird es, ebenso wie das Eisen, passiv. Man verwendet das Metall wegen seiner schönen Farbe und grossen Widerstandsfähigkeit zur Herstellung von Kochgeschirren und anderen Haushaltungsgegenständen, sowie zur Darstellung verschiedener Legierungen, welche wir bei den betreffenden Metallen, welchen das Nickel zugesetzt wird, kennen lernen werden.

Beim Gebrauch des Kochgeschirrs aus Nickel ist darauf zu achten, dass saure Speisen darin nicht aufbewahrt werden dürfen. Geschieht es doch, so bilden sich nicht unbeträchtliche Mengen löslicher Nickelsalze, welche Erbrechen hervorrufen können, wenn sie dem Organismus mit den Speisen zugeführt werden.

Nickel bildet zwei Reihen von Verbindungen, in welchen es entweder zwei- oder dreiwertig auftritt.

Das zweiwertige Nickelion, $Ni^{\cdot\cdot}$, ist von grüner Farbe, und dementsprechend sind die Lösungen der Nickelsalze, welche dieses Ion enthalten, grün gefärbt. Das dreiwertige Nickel ist unbeständig und bildet keine Salze. Im

Nickelooxyd, NiO,

oder Nickeloxydul, und in den daraus abzuleitenden Salzen ist das Nickel zweiwertig. Dieses Oxydul ist ein graugrünes Pulver, das sich durch Glühen des Carbonats oder des Hydroxyds unter Luftabschluss (um einer Oxydation vorzubeugen) erhalten lässt.

In Säuren löst es sich unter Bildung von Salzen.

Nickelohydroxyd, $Ni(OH)_2$,

entsteht als grüner Niederschlag durch Fällen der Lösungen von Nickelsalzen mit Basen. Es löst sich nicht in einem Überschuss des Fällungsmittels, wohl aber in Ammoniaklösung, unter Bildung komplexer Ionen und mit blauer Farbe.

Die Halogenverbindungen des Nickels haben für uns keinerlei Interesse. Das

Nickelsulfid, NiS,

entsteht beim Versetzen einer Nickelsalzlösung mit Schwefelammonium als schwarzer Niederschlag, der in verdünnten Säuren (praktisch) unlöslich ist. Auch hier begegnen wir genau demselben, bisher nicht aufgeklärten Verhalten, welches uns bereits das Kobaltsulfid zeigte, (S. 326).

Grösseres Interesse beansprucht das

Nickelsulfat, $NiSO_4$,

das je nach dem Temperaturgebiet, in welchem es aus seinen Lösungen auskristallisiert, verschiedenen Kristallwassergehalt besitzt. Das bei gewöhnlicher Temperatur auskristallisierende Salz hat die Zusammensetzung $NiSO_4 . 7 H_2O$. Mit Ammoniumsulfat gibt es ein Doppelsalz von der Formel $NiSO_4\ (NH_4)_2SO_4$, das bei gewöhnlicher Temperatur mit 6 Molekeln Wasser kristallisiert. Dieses Salz findet Anwendung bei der sog. galvanischen Vernickelung, d. i. ein Verfahren, welches dazu dient, Gegenstände auf elektrischem Wege mit einer Schicht Nickel zu überziehen. Handelt es sich um die Vernickelung eines Metallgegenstandes, so reinigt man denselben sorgfältig und hängt ihn in eine angesäuerte Lösung des genannten Doppelsalzes auf. Verbindet man ihn darauf leitend mit der Kathode einer Elektrizitätsquelle (Akkumulator, Dynamomaschine) so wird das Nickelsalz elektrolytisch zersetzt, sobald wir auch die Anode in die Flüssigkeit tauchen. Dabei scheidet sich das Nickel auf dem zur Kathode gemachten Gegenstand in Form einer fest zusammenhängenden Schicht ab. Damit die Nickelkonzentration der Flüssigkeit sich nicht ändere, nimmt man als Anode eine Nickelplatte, welche sich mit den SO_4''-Ionen, die an der Anode ihre Ladungen verlieren, zu Nickelsulfat verbindet. Ist der mit Nickel zu überziehende Gegenstand ein Nichtleiter, so bedeckt man ihn mit einer Graphitschicht, wodurch seine Oberfläche leitend wird. Man nennt die Technik der elektrischen Fällung eines Metalls Galvanostegie. Handelt es sich um die Reproduktion von Medaillen, Klischees für den Druck, Statuen usw., so stellt man sich erst einen Abguss aus Gips oder Guttapercha her, macht ihn mittels Graphitpulvers leitend, und nachdem man in der oben beschriebenen Weise eine dicke Metallschicht auf dieser sog. Matrize sich hat absetzen lassen, entfernt man den nichtmetallenen Abguss und hat dann eine genaue Kopie des Originals erhalten. Dieses Verfahren wird Galvanoplastik genannt.

Vom dreiwertigen Nickel ist nur das

Nickelioxyd, Ni_2O_3,

und das Hydroxyd, $Ni(OH)_3$, zu nennen, welche aber, wie bereits erwähnt, die entsprechenden Salze nicht zu bilden vermögen.

Behandelt man Nickelioxyd z. B. mit Salzsäure, so entwickelt sich Chlor, indem Nickelchlorür, $NiCl_2$, gebildet wird:

$$Ni_2O_3 + 6HCl = 2NiCl_2 + Cl_2 + 3H_2O.$$

Interessant ist eine Verbindung, welche das metallische Nickel mit Kohlenoxyd liefert. Man nennt sie Nickeltetracarbonyl oder

Nickelkohlenoxyd, $Ni(CO)_4$.

Sie bildet sich leicht, wenn man bei etwa 30° Kohlenoxyd über fein verteiltes, durch Reduktion mittels Wasserstoff aus dem Oxydul erhaltenes Nickel leitet. Das Nickeltetracarbonyl ist eine farblose, giftige Flüssigkeit, die unter 751 mm Druck bei 43° siedet und bei — 25° zu farblosen Kristallen erstarrt. Die Dichte des flüssigen Nickelcarbonyls, welches 1890 von Mond, Langer und Quincke entdeckt wurde, ist bei 17° gleich 1·3.

Diesbezügliche Untersuchungen haben ergeben, dass sich die Reaktion zwischen Nickel und Kohlenoxyd durch das Schema:

$$Ni(CO)_4 \rightleftarrows Ni + 4CO$$

darstellen lässt, dass es sich also hier um ein Gleichgewicht handelt. Auch dieses Gleichgewicht wird von der Temperatur beeinflusst, und zwar in dem Sinne, dass es bei niedrigen Temperaturen stark nach links verschoben ist. Dementsprechend tritt beim Erwärmen Verschiebung nach rechts ein, d. i. also Zersetzung der Verbindung in Nickel und Kohlenoxyd. Auf die Einzelheiten dieser interessanten Reaktion kann hier nicht näher eingegangen werden, nur sei noch ein Versuch beschrieben, der das Mitgeteilte belegen kann.

Man füllt ein Glasrohr von etwa 2·5 cm Durchmesser und 30 cm Länge mit einem Gemisch von Nickelkohlenoxyddampf und Kohlenoxyd und erzeugt durch Erhitzen an einer Stelle einen schwärzlichen Anflug von Nickel. Sodann füllt man das Rohr mit CO und schmilzt es an beiden Seiten zu. Der Anflug von Nickel verschwindet bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, wenn man das Rohr sich selbst überlässt. Erwärmt man es an einer beliebigen Stelle, so setzt sich dort wieder metallisches Nickel ab.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass auch das Eisen eine Verbindung mit Kohlenoxyd bildet, $Fe(CO)_4$, welche im Leuchtgas (besonders auch im Wassergas) spurenweise vorkommt.

Bei der Verwendung des Gases zur Glühstrumpfbeleuchtung nach Auer macht es die Glühkörper bald unbrauchbar, weil bei der Verbrennung nichtflüchtiges Eisenoxyd entsteht.

Obwohl Kaim bereits 1770 mitteilte, dass er aus Braunstein ein neues Metall erhalten habe, so ist das

Mangan ($Mn = 55{\cdot}0$)

doch erst 1774 von Scheele beschrieben worden. Gediegen findet man es nicht in der Natur, dagegen sind seine Verbindungen sehr verbreitet. So findet man in grossen Mengen den Braunstein oder Pyrolusit, der aus Mangansuperoxyd besteht; weiter kommt das Mangan als Oxyd und als Oxyduloxyd vor. In der Asche mancher Pflanzen, welche auf manganhaltigem Boden wachsen, ist Mangan gefunden worden, so z. B. in der Theeasche.

Das Metall, dessen Abscheidung früher mit vielen Schwierigkeiten verknüpft war, wird jetzt ausschliesslich nach dem Goldschmidtschen Verfahren mittels Aluminiums dargestellt (S. 292).

Das Mangan ist ein rötlichgraues, hartes Metall. Es schmilzt bei etwa 1245°. Seine Dichte ist bei 20° etwa 7·4. Bei der Hitze des elektrischen Ofens verflüchtigt es sich.

An der Luft findet bei gewöhnlicher Temperatur äusserst langsame Oxydation statt. Das Mangan verbindet sich direkt mit den Halogenen, sowie mit Schwefel und Kohlenstoff. Von Wasser wird es angegriffen, zumal bei höherer Temperatur. Säuren wirken unter Wasserstoffentwicklung darauf ein.

Das Metall findet als solches keine Anwendung, dagegen wird es häufig dem Eisen in grösseren Mengen zugesetzt. So ist Spiegeleisen ein manganhaltiges Roheisen mit einem Mangangehalt bis zu 30%. Manganreichere Eisensorten bezeichnet man als Ferromangan; dieselben enthalten bis zu 92% Mangan.

Das Mangan bildet vorwiegend zwei Arten von Verbindungen. In den Manganoverbindungen ist es zweiwertig, in den Manganiverbindungen dreiwertig.

Manganoionen sind fast farblos und besitzen wenig hervortretende Wirkungen auf den tierischen Organismus. Manganiionen sind, wie sich zeigen wird, sehr unbeständig. Von den Sauerstoffverbindungen des zweiwertigen Mangans nennen wir an erster Stelle das

Manganooxyd, MnO,

oder Manganoxydul, das sich durch Erhitzen des Mangancarbonats, $MnCO_3$, unter Luftabschluss darstellen lässt, nach der Gleichung:

$$MnCO_3 = MnO + CO_2.$$

Es bildet ein grünliches Pulver, das sich beim Erhitzen an der Luft leicht oxydiert, indem es in die Verbindung Mn_3O_4, Manganoxydul-oxyd, übergeht.

In Säuren löst sich Manganoxydul leicht, unter Bildung von Manganosalzen, welche in wässeriger Lösung zweiwertige Manganoionen enthalten. Während Eisen- und Nickeloxydul sich durch Wasserstoff zu Metall reduzieren lassen, ist dieses beim Manganoxydul sowie bei den anderen Sauerstoffverbindungen des Mangans nicht der Fall. Das

Manganhydroxydul, $Mn(OH)_2$,

wird als weisse Gallerte erhalten, wenn Manganoionen und OH'-Ionen zusammentreffen. An der Luft bräunt es sich schnell, unter Bildung höher oxydierter Verbindungen.

Von den Manganosalzen haben wir früher schon (S. 93) das

Manganchlorür, $MnCl_2$,

kennen gelernt, das als Nebenprodukt bei der Darstellung von Chlor aus Braunstein und Salzsäure abfällt und auch aus Mangan und Salzsäure dargestellt werden kann. Mit Wasser gibt es verschiedene Verbindungen: bei gewöhnlicher Temperatur kristallisiert es mit 4 Molekeln H_2O und hat dann eine schwach rosarote Farbe.

Manganosulfid, MnS,

das sich in der Natur als Manganglanz findet, erhält man als fleischfarbenen Niederschlag durch Fällen der wässerigen Lösungen von Manganosalzen mit Schwefelammonium. Es löst sich leicht in verdünnten Säuren unter Schwefelwasserstoffentwicklung. Von Sauerstoff wird es leicht oxydiert. Das

Manganosulfat, $MnSO_4$,

welches sich aus Braunstein und Schwefelsäure unter Sauerstoffentwicklung darstellen lässt, findet sich gleichfalls in der Natur. In der Kälte bildet es mit 7 Molekeln Kristallwasser rosarote Kristalle, die jedoch nur bis $+ 9^0$ beständig sind. Bei höheren Temperaturen vermag es mit 5, 4, bzw. 1 Molekel Wasser zu kristallisieren. Das wasserfreie Salz ist farblos.

Manganioxyd, Mn_2O_3,

findet sich in der Natur als Braunit; ein Hydrat desselben, $Mn_2O_3.H_2O$, das man auch als partielles Anhydrid des Manganihydroxyds, $Mn(OH)_3$, auffassen und dann $MnO.OH$ schreiben kann, ist als Manganit bekannt.

Manganihydroxyd entsteht, wenn feuchtes Manganooxyd sich an der Luft oxydiert.

Eine Verbindung des Oxyds mit dem Oxydul, das Mn_3O_4, wird als Hausmannit in der Natur gefunden. Man erhält es durch geeignete Oxydation aus Manganooxyd, sowie beim Erhitzen des Braunsteins. Das

Manganchlorid, $MnCl_3$,

ist im Gegensatz zum Eisenchlorid sehr unbeständig. Man kennt es nur in wässerigen Lösungen, in denen es sich auch nur vorübergehend hält. Seine wässerige Lösung bildet eine braune Flüssigkeit, welche schon bei schwachem Erwärmen Chlor entwickelt, nach der Gleichung:

$$2\,MnCl_3 = 2\,MnCl_2 + Cl_2.$$

Das

Manganisulfat, $Mn_2(SO_4)_3$,

bildet ein dunkelgrünes Pulver, das an der Luft zu einer violettroten Flüssigkeit zerfliesst, die infolge von Hydrolyse braunes Manganihydroxyd abscheidet. Mit Kaliumsulfat bildet es, ebenso wie das Ferri-, das Chrom- und das Aluminiumsulfat einen Alaun, den sog. Manganialaun:

$$KMn(SO_4)_2 . 12\,H_2O.$$

welcher aus saurer Lösung gewonnen werden kann.

Die wichtigste Sauerstoffverbindung des Mangans ist der Braunstein, auch Pyrolusit oder

Manganperoxyd, MnO_2,

genannt. Er kristallisiert in grauen, metallglänzenden Kristallen, findet sich jedoch auch in derben Massen. Seine Dichte beträgt bei 15° 5·0.

Seine Verwendung zur Chlordarstellung mittels Salzsäure haben wir früher schon besprochen (S. 93).

Durch starkes Erhitzen gibt er nach der Gleichung:

$$3\,MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2,$$

Sauerstoff und Manganomanganioxyd, den erwähnten Hausmannit.

Braunstein ist in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure ein kräftiges Oxydationsmittel für viele organische Stoffe, wie Zucker, Stärke usw. Er reagiert unter diesen Umständen nach folgender Gleichung:

$$2\,MnO_2 + 2\,H_2SO_4 = 2\,MnSO_4 + 2\,H_2O + O_2.$$

In der Technik findet er vielfache Verwendung, so in der Töpferei, um violette Farben herzustellen, in den Glasfabriken, um Glas, welches durch Eisenoxyd eine grüne Farbe besitzt, zu entfärben, wobei Oxy-

dation der Ferroverbindungen zu Ferriverbindungen eintritt, welche dem Glase eine nur schwach gelbliche Farbe erteilen.

Das Mangansuperoxyd bildet ein Hydrat von der Zusammensetzung $Mn(OH)_4$, das, in Begleitung von Kobalt- oder Kupferoxydul, sich auch in der Natur findet.

Es ist nicht leicht, Manganperhydroxyd künstlich darzustellen, weil es leicht Wasser abspaltet und in weniger wasserhaltige Hydrate übergeht. Man erhält es als dunkelbraunen, amorphen Stoff, wenn man Manganosalze in neutraler oder alkalischer Lösung oxydiert.

Erhitzt man Braunstein in Gegenwart einer Base an der Luft, so bildet sich unter Sauerstoffaufnahme das Salz einer in freiem Zustande nicht bekannten Säure, der

Mangansäure, H_2MnO_4.

Benutzt man als Base z. B. Kaliumhydroxyd, bzw. Kaliumcarbonat, so erhält man Kaliummanganat, K_2MnO_4, nach der Gleichung:

$$2MnO_2 + 4KOH + O_2 = 2K_2MnO_4 + 2H_2O.$$

Es bildet schwarzgrüne Kristalle. In wässeriger Lösung, schneller noch, wenn Säuren zugegen sind, selbst so schwache wie die Kohlensäure, tritt Zersetzung ein, indem sich unter Abscheidung von MnO_2 das Kaliumsalz einer neuen Säure bildet, der Permangansäure, $HMnO_4$. Der Vorgang verläuft nach einer der folgenden Gleichungen:

$$3K_2MnO_4 + 2H_2O = 2KMnO_4 + MnO_2 + 4KOH$$

$$3K_2MnO_4 + 2H_2CO_3 = 2KMnO_4 + MnO_2 + 2K_2CO_3 + 2H_2O.$$

Diese

Permangansäure, $HMnO_4$,

ist nur in wässeriger Lösung bekannt, die jedoch nur bei Gegenwart von H'-Ionen beständig ist. Die Lösung hat eine schön violette Farbe, welche dem Permanganation, MnO_4', zuzuschreiben ist. Sie hat stark oxydierende Eigenschaften. Das wichtigste Salz dieser Säure ist das Kaliumpermanganat, $KMnO_4$, das Scheele zuerst erwähnte, und dessen Bildung wir oben bereits besprochen haben.

Technisch stellt man es jetzt dar durch Oxydation von Kaliummanganat mittels Elektrolyse, wobei sich folgende Reaktion abspielt:

$$4K_2MnO_4 + O_2 + 2H_2O = 4KMnO_4 + 4KOH.$$

Das Kaliumpermanganat kristallisiert in schön dunkelvioletten Kristallen, welche in Wasser ziemlich leicht löslich sind. Die Löslichkeit beträgt bei 15° 6·25, bei 100° 33.

Das Salz hat stark oxydierende Eigenschaften, und deshalb darf

man es nicht ohne weiteres mit oxydablen Stoffen verreiben. In neutraler oder alkalischer Lösung verläuft die Oxydation nach folgender Gleichung:

$$4\,KMnO_4 + 2\,H_2O = 4\,MnO_2 + 4\,KOH + 3\,O_2.$$

Es scheidet sich demnach aus der Flüssigkeit Mangansuperoxyd ab, das in Wasser (praktisch) unlöslich ist.

In Gegenwart von Säuren, z. B. Schwefelsäure, findet folgender Vorgang statt:

$$4\,KMnO_4 + 6\,H_2SO_4 = 4\,MnSO_4 + 2\,K_2SO_4 + 5\,O_2 + 6\,H_2O.$$

Die violette Flüssigkeit wird dabei entfärbt, weil die entstehenden Sulfate ungefärbt sind; überdies wird mehr Sauerstoff frei, als in alkalischer Lösung.

Mit konzentrierter Salzsäure gibt Kaliumpermanganat Chlor:

$$2\,KMnO_4 + 16\,HCl = 2\,KCl + 2\,MnCl_2 + 8\,H_2O + 5\,Cl_2.$$

Man benutzt diese Reaktion im Laboratorium sehr häufig zur (bequemen) Darstellung von Chlor.

Wasserstoffperoxyd entfärbt in Gegenwart von Schwefelsäure eine Kaliumpermanganatlösung, indem sich freier Sauerstoff bildet, nach der Gleichung:

$$2\,KMnO_4 + 5\,H_2O_2 + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O + 5\,O_2.$$

Kaliumpermanganat ist ein kräftiges Antiseptikum, in der Medizin findet es deshalb Verwendung, ebenso wie einige andere Salze der Permangansäure. In der quantitativen Analyse spielt das Kaliumpermanganat gleichfalls eine sehr wichtige Rolle.

Die Titriermethoden, welche auf seiner Anwendung beruhen, fasst man unter dem Namen Oxydimetrie zusammen.

Ferrosalze, Nitrite (S. 171), Sulfite, Oxalsäure usw. werden in saurer Lösung von Kaliumpermanganat schnell und quantitativ oxydiert. Ermittelt man, wieviel von einer Kaliumpermanganatlösung von bekanntem Gehalt verbraucht wird zur Oxydation einer bestimmten Gewichtsmenge des zu untersuchenden Stoffes, so lässt sich leicht bestimmen, wieviel von diesem vorhanden war.

Da das Kaliumpermanganat selbst den Staub der Luft leicht oxydiert, kann man eine Lösung von bestimmtem Gehalt aus diesem Salz nicht durch Abwägen erhalten. Etwa zwischen dem Salz vorhandene Staubteilchen würden beim Auflösen des Salzes einen Teil desselben reduzieren.

Man stellt sich also eine Lösung von annähernd bekanntem Gehalt her und titriert sie mit der Lösung eines Stoffes, welcher sich beim

Abwägen unverändert erhält. Dazu dient häufig eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung von Ferroammoniumsulfat (Mohrsches Salz, S. 316) oder von Oxalsäure bekannten Gehaltes. Bei dieser „Einstellung des Titers" der Permanganatlösung wird das Mohrsche Salz in Ferriammoniumsulfat übergeführt, während Oxalsäure zu Kohlendioxyd oxydiert wird.

Der Endpunkt der Reaktion lässt sich leicht erkennen: Die aus einer Bürette in die zu oxydierende Flüssigkeit einlaufende, violett gefärbte Kaliumpermanganatlösung entfärbt sich durch die Reduktion, wobei in der Lösung ungefärbtes $MnSO_4$ entsteht. Sobald die Oxydation beendet ist, muss der nächste Tropfen Permanganatlösung die Flüssigkeit violett färben.

Da, wie soeben bemerkt wurde, das Permanganat alle organischen Stoffe stark angreift, so verwendet man bei den beschriebenen Manipulationen ausschliesslich Büretten, welche einen Glashahn besitzen.

Auch wenn es die Bestimmung von organischen Stoffen im Trinkwasser gilt, bedient man sich zur Oxydation, bzw. zur Bestimmung derselben, einer mit Schwefelsäure versetzten Kaliumpermanganatlösung.

Fast gleichzeitig fanden Vauquelin und Klaproth 1797 in sibirischen Bleierzen ein bis dahin unbekanntes Metall, das den Namen

Chrom ($Cr = 52{\cdot}1$)

erhielt, weil seine Verbindungen alle stark gefärbt sind.

Ausser im Rotbleierz oder Bleichromat, kommt es noch in verschiedenen andern Mineralien vor, unter denen der Chromeisenstein das wichtigste ist. Chromeisenstein findet sich in Europa, sowie in Amerika und Australien.

Man hat früher das Metall durch Reduktion seines Oxyds mittels Kohle dargestellt; die Reduktion gelingt im elektrischen Ofen sehr leicht. Sehr einfach gestaltet sich die Gewinnung des Metalls aus Chromoxyd mittels Aluminium, nach dem Verfahren von Goldschmidt (S. 292). Das Gemisch aus Oxyd und Aluminium wird an einer Stelle stark erhitzt; unter starker Wärmeentwicklung pflanzt sich die Reduktion dann weiter fort, indem das gebildete Chrom schmilzt.

Chrom ist ein sehr hartes, glänzendes Metall von weisser Farbe, das erst bei der Temperatur des elektrischen Ofens schmilzt. Seine Dichte beträgt 6·9 bei 20°.

An trockener Luft ändert es sich nicht merklich, beim Glühen oxydiert es sich langsam an der Oberfläche. Es verbindet sich direkt mit Chlor; in Salzsäure und in verdünnter Schwefelsäure löst es sich unter

Wasserstoffentwicklung. In starker Salpetersäure wird es, wie viele andere Metalle, passiv (S. 292, 309). Das Chrom findet Verwendung als Legierung mit Eisen; dieselbe ist unter dem Namen Ferrochrom bekannt.

Chrom bildet mehrere Sauerstoffverbindungen, von welchen das Chromioxyd, Cr_2O_3, und das Chromtrioxyd, CrO_3, die wichtigsten sind. Überdies kennt man Salze, welche sich von zweiwertigem Chrom ableiten lassen. Das Chromooxyd, CrO, ist nicht bekannt.

Chromohydroxyd, $Cr(OH)_2$,

welches man als gelben Niederschlag erhält durch Fällen einer Lösung eines Chromosalzes mittels Kali- oder Natronlauge, ist beim Erhitzen äusserst unbeständig, indem es, selbst bei Abschluss von Sauerstoff, unter Erglühen und Wasserstoffentwicklung in Chromioxyd übergeht, nach der Gleichung:

$$2\,Cr(OH)_2 = Cr_2O_3 + H_2O + H_2.$$

Chromochlorid, $CrCl_2$,

(Chromchlorür) entsteht durch Einwirkung von Salzsäure auf das Metall. In trocknem Zustande ist es weiss; seine wässerige Lösung besitzt eine blaue Farbe, weil Chromoionen blau gefärbt sind.

Die Lösung absorbiert Stickoxyd, ebenso wie die Lösung des Eisenchlorürs. Von Sauerstoff wird sie schnell oxydiert, indem sie in die entsprechende Chromiverbindung übergeht. Man benutzt sie deshalb, um aus Gasgemischen den Sauerstoff zu entfernen.

Die Chromoverbindungen sind, wie aus dem Mitgeteilten folgt, den Ferroverbindungen ähnlich, nur sind jene noch viel weniger beständig als diese.

Chromioxyd, Cr_2O_3,

findet sich in der Natur mit Ferrooxyd verbunden als Chromeisenstein, $FeO.Cr_2O_3$.

Man erhält es aus der höheren Sauerstoffverbindung des Chroms, CrO_3, durch Erhitzen, nach der Gleichung:

$$4\,CrO_3 = 2\,Cr_2O_3 + 3\,O_2.$$

So dargestellt, bildet es ein grünes Pulver. Man kennt es auch in Form von Kristallen und verwendet es zum Färben von Glas, dem es eine grüne Farbe erteilt, sowie in der Porzellanmalerei.

Chromihydroxyd, $Cr(OH)_3$,

erhält man durch Versetzen einer Chromisalzlösung mit Ammoniaklösung als graublauen Niederschlag, der beim Erhitzen unter Feuererscheinung in Chromtrioxyd übergeht.

Das Chromihydroxyd verhält sich, ähnlich dem Aluminiumhydroxyd, starken Basen gegenüber wie eine Säure, indem es mit ihnen Salze bildet; man nennt sie Chromite.

Chromiionen haben eine violette Farbe. Von den Chromisalzen erwähnen wir als erstes das

Chromichlorid, $CrCl_3$,

das man wasserfrei in rötlich gefärbten Kristallen erhält durch Erhitzen von Chromioxyd mit Kohle im Chlorstrom, nach der Gleichung:

$$Cr_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2CrCl_3 + 3CO.$$

In Wasser ist es (praktisch) unlöslich; setzt man aber eine Spur eines Chromosalzes oder eines anderen reduzierenden Salzes zu, so löst es sich. Diese Erscheinung hat bisher noch keine Erklärung gefunden.

Chromichlorid kristallisiert bei gewöhnlicher Temperatur mit 6 Molekeln Kristallwasser.

Chromisulfat, $Cr_2(SO_4)_3$,

kristallisiert mit 9 Molekeln Wasser. Es lässt sich durch Auflösen von Chromihydroxyd in Schwefelsäure erhalten oder durch Reduktion des höheren Oxyds, CrO_3, in Gegenwart derselben Säure.

Es bildet violette Kristalle, welche sich mit derselben Farbe lösen.

Die Lösung färbt sich grün, wenn man sie auf 65—70° erhitzt; sie gibt dann auch weder Chromiion-, noch Sulfatreaktionen, weil sich eine komplexe Verbindung gebildet hat.

Mit Kaliumsulfat liefert Chromsulfat ein Doppelsalz von der Zusammensetzung:

$$KCr(SO_4)_2 . 12H_2O,$$

eine violette Verbindung, die in derselben Form wie der Kalialaun kristallisiert und den Namen Chromalaun (S. 35 und 296) erhalten hat. Das

Chromtrioxyd, CrO_3,

auch Chromsäureanhydrid genannt, ist wohl die wichtigste aller Chromverbindungen.

Es bildet sich aus den sofort zu besprechenden Chromaten, den Salzen der von CrO_3 abgeleiteten Chromsäure, wenn man deren Lösung mit überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure versetzt. So bildet es sich z. B. aus Kaliumchromat, K_2CrO_4, nach der Gleichung:

$$2H_2SO_4 + K_2CrO_4 = CrO_3 + 2HKSO_4 + H_2O.$$

Das gebildete Chromsäureanhydrid kristallisiert dabei in roten Kristallen aus der stark schwefelsauren Lösung aus.

Bei höherer Temperatur zersetzt es sich, wie oben erwähnt wurde, in Sauerstoff und Chromoxyd. Es löst sich leicht in Wasser; in der Lösung ist Dichromsäure, $H_2Cr_2O_7$, als vorhanden anzunehmen.

Chromsäureanhydrid ist ein sehr kräftiges Oxydationsmittel. Übergiesst man es z. B. mit Alkohol, so entzündet er sich, indem sich Cr_2O_3 bildet, das die Oxydation des Alkohols durch den Sauerstoff der Luft katalytisch beschleunigt.

Mit Wasser verbindet sich das Chromtrioxyd nicht zu

Chromsäure, H_2CrO_4,

weil diese unbeständig ist und sich sofort zu Wasser und $H_2Cr_2O_7$, Dichromsäure umsetzt, welche der Pyroschwefelsäure ähnlich zusammengesetzt ist.

Die Salze der Chromsäure, welche Chromate genannt werden, sind im Gegensatz zu der freien Säure recht beständig. Sie zeigen meistens eine gelbe Farbe; weil ihre Lösungen, unabhängig von dem gleichzeitig noch vorhandenen Kation, ebenfalls gelb gefärbt sind, ist zu schliessen, dass das Chromation, CrO_4'', gelb gefärbt ist.

Das Natrium- oder das Kaliumchromat erhält man aus dem Chromeisenstein, indem man ihn mit Natron- oder Kalisalpeter zusammenschmilzt, welche dabei oxydierend wirken. In der Technik erhitzt man Chromeisenstein mit Natriumcarbonat (und Kalk, um die Masse porös zu erhalten) unter Luftzutritt.

Im Laboratorium stellt man sich die genannten Chromate am einfachsten her durch Neutralisieren der sofort zu besprechenden Salze der Dichromsäure.

Das Kaliumchromat, K_2CrO_4, kristallisiert wasserfrei.

Das Natriumchromat, $Na_2CrO_4 + 10H_2O$, ist in Wasser äusserst löslich; es zerfliesst an feuchter Luft. Beide Salze sind von gelber Farbe.

Eine wässerige Lösung der genannten Chromate gibt mit einer Baryumsalzlösung einen gelben Niederschlag von $BaCrO_4$. Man kann diese Fällung zur Erkennung von Chromationen verwenden.

Eigentümlich ist die Einwirkung des Lichtes auf eine mit einem Chromat versetzte Leimlösung. Es reduziert das chromsaure Salz zu Chromoxyd, das mit dem Leim eine unlösliche Verbindung gibt. Man benutzt diesen Vorgang zur Herstellung von Klischees für den Druck auf photographischem Wege, doch können die Einzelheiten dieses Verfahrens hier nicht weiter auseinander gesetzt werden.

Von grösserem Interesse sind die von der Dichromsäure abzuleitenden Salze, unter welchen als die wichtigsten zu betrachten sind das

Kalium- und das Natriumdichromat. Versetzt man eine Lösung von Kalium- oder Natriumchromat mit der gerade hinreichenden Menge Schwefelsäure, so bildet sich das entsprechende Bichromat, nach der Gleichung:

$$2K_2CrO_4 + H_2SO_4 = K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O.$$

Das Natriumbichromat, $Na_2Cr_2O_7 + 2H_2O$, ist ein orangerot gefärbtes Salz, das sich in Wasser sehr leicht löst. Bei 0° beträgt seine Löslichkeit 163.

Das Kaliumbichromat, $K_2Cr_2O_7$, bildet schön orangerote, wasserfreie Kristalle, welche in Wasser viel weniger löslich sind als das Natriumsalz. Bei 0° ist die Löslichkeit etwa 5.

Die wässerigen Lösungen der Dichromate sind, unabhängig von dem vorhandenen Kation, orangerot gefärbt, das Dichromation hat demnach orangerote Farbe.

Kaliumdichromat wird in der Massanalyse häufig zur Ermittlung des Jodiongehaltes von Lösungen verwendet. Zu diesem Zweck lässt man ein bestimmtes Volumen einer Kaliumdichromatlösung von bekanntem Gehalt z. B. in eine mit Salzsäure angesäuerte Jodkaliumlösung fliessen. Es wird dann eine bekannte Menge Jod in Freiheit gesetzt, nach der Gleichung:

$$K_2Cr_2O_7 + 6KJ + 14HCl = 2CrCl_3 + 8KCl + 7H_2O + 3J_2.$$

Eine Molekel Kaliumdichromat macht unter diesen Umständen 6 Atome Jod frei, und eine $^1/_{60}$-n. Kaliumbichromatlösung entspricht demnach einer $^1/_{10}$-n. Jodlösung, bzw. einer $^1/_{10}$-n. Natriumthiosulfatlösung.

Versetzt man die konzentrierte Lösung eines Bichromats mit konzentrierter Schwefelsäure, so kristallisiert Chromsäureanhydrid aus. Mit Schwefelsäure erhitzt, bildet die Lösung Sauerstoff, nach der Gleichung:

$$2K_2Cr_2O_7 + 8H_2SO_4 = 2Cr_2(SO_4)_3 + 2K_2SO_4 + 8H_2O + 3O_2.$$

Beim Erkalten kristallisiert der gebildete Chromalaun aus.

Man benutzt das Natrium- oder das Kaliumbichromat in Gegenwart von Schwefelsäure oft als Oxydationsmittel.

Mit Salzsäure erhitzt, bilden die Bichromate Chlor:

$$K_2Cr_2O_7 + 14HCl = 2CrCl_3 + 2KCl + 7H_2O + 3Cl_2.$$

Die Bichromate des Kaliums und des Natriums werden in der Technik vielfach verwendet, so in der Färberei und Druckerei.

Vierundzwanzigste Vorlesung.

Die wichtigste Verbindung, aus welcher das

Molybdän ($Mo = 96{\cdot}0$)

gewonnen wird, ist das Schwefelmolybdän, welches auch Molybdänglanz genannt wird.

In freiem Zustande ist das Metall bisher nicht gefunden worden.

Hjelm stellte es gegen 1780 zuerst dar. Man erhält es u. a. durch Reduktion seiner Sauerstoffverbindung MoO_3 mit Wasserstoff oder Kohle bei hoher Temperatur, z. B. auch im elektrischen Ofen.

Molybdän ist ein weisses, schmiedbares Metall, das sich schön polieren lässt. Es schmilzt im elektrischen Ofen. Seine Dichte ist 8·6 bei 15°.

An der Luft oxydiert es sich bei gewöhnlicher Temperatur kaum, und selbst in der Hitze geht die Oxydation nur langsam von statten. Bei 500—600° fängt das Metall Feuer, wenn es in einem Sauerstoffstrom erhitzt wird. Mit Chlor verbindet es sich in der Hitze. Verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure sind ohne Einwirkung auf metallisches Molybdän, von Salpetersäure dagegen wird es angegriffen. Mit Kohle liefert es eine Verbindung, wenn man das Gemisch der beiden Elemente hohen Temperaturen aussetzt.

Molybdän zeigt in seinen Verbindungen verschiedene Wertigkeit: es kann zwei- bis sechswertig sein.

Von den zahlreichen Sauerstoffverbindungen, welche das Molybdän zu liefern vermag, ist das

Molybdänsäureanhydrid, MoO_3,

als die wichtigste zuerst zu besprechen. Es bildet sich bei der Oxydation des Metalls oder des Sulfids mittels Sauerstoff oder Salpetersäure. Bei gewöhnlicher Temperatur bildet es ein weisses Pulver, das in der Hitze vorübergehend gelb gefärbt ist. Beim Erhitzen sublimiert es.

In Basen löst sich das Anhydrid leicht, unter Bildung von Molybdaten, von denen das Ammoniummolybdat von Wichtigkeit ist, da es in der analytischen Chemie benutzt wird. Dieses Salz ist jedoch kein

Derivat der normalen Säure, sondern einer Polysäure; seine Formel wird vermutlich dargestellt durch:

$$Mo_7O_{24}(NH_4)_6 + 4H_2O.$$

Mit Säuren versetzt, z. B. mit Salpetersäure, liefern Lösungen von Ammoniummolybdat keine Fällung von normaler Molybdänsäure, sondern man erhält eine Lösung, welche komplexe Säuren enthält.

Beim Erwärmen mit Phosphorsäure bilden die genannten Salzlösungen einen gelben Niederschlag eines Ammoniumsalzes der Phosphormolybdänsäure, welche wahrscheinlich die Zusammensetzung:

$$H_3PO_4 . 12\,MoO_3$$

hat. Weil man auf Grund des hohen Molekulargewichtes der genannten Verbindung mit geringen Mengen Phosphorsäure reichliche Mengen Niederschlag erhält, benutzt man diese Reaktion zur Erkennung der Orthophosphorsäure. In Ammoniak ist der gelbe Niederschlag löslich.

Durch Reduktionsmittel färbt sich eine Molybdänsäurelösung blau, indem sich eine niedrigere Sauerstoffverbindung bildet, Molybdänsesquioxyd, Mo_2O_3.

Mit Chlor liefert das Molydbän ein Di-, ein Tri-, ein Tetra- und ein Pentachlorid. Die beiden letzteren werden von Wasser leicht zersetzt unter Bildung von Salzsäure und Molybdänoxychloriden.

Wie das Molybdän, so gehört auch das

Uran ($Ur = 238{\cdot}5$)

zu den seltener vorkommenden Metallen. Es wurde 1789 von Klaproth entdeckt und findet sich in der Natur nur in Form seiner Verbindungen, in denen es drei- bis achtwertig ist. Hauptsächlich kommt es vor als Uranpecherz oder Pechblende, und als Cleveït, welche beide aus der Sauerstoffverbindung U_3O_8 bestehen.

Das Metall lässt sich darstellen durch Reduktion des Urantetrachlorids, UCl_4, mittels Natriums, weiter durch Erhitzen des Uranoxyds mit Kohle im elektrischen Ofen oder mit Aluminium nach dem Goldschmidtschen Verfahren (S. 292), sowie schliesslich durch Elektrolyse des Chlorids.

Uran ist ein silberweisses Metall, dessen Dichte bei 15° 18·7 beträgt.

An der Luft oxydiert es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht, bei höherer verbrennt es zu U_3O_8.

Uran verbindet sich mit den Halogenen, mit Schwefel und mit Stickstoff. Bei 100° zersetzt es Wasser mit merklicher Geschwindigkeit, mit Salzsäure oder Schwefelsäure liefert es Wasserstoff.

Uran bildet mehrere Sauerstoffverbindungen, von welchen wir zuerst das

Urantrioxyd, UO_3,

besprechen wollen, da es die am leichtesten zugängliche Uranverbindung ist. Es wird erhalten durch Erhitzen von Uranylnitrat (s. u.), das man sich aus der Pechblende darstellt, indem man dieselbe mit Salpetersäure behandelt.

Urantrioxyd oder Uranioxyd ist ein gelbes Pulver, das sich in Säuren löst. Sein Hydroxyd, $U(OH)_6$, ist nicht bekannt, dagegen kennt man ein Hydroxyd von der Formel $UO_2(OH)_2$, das sich gegen Säuren wie eine Base, gegen Basen dagegen wie eine Säure verhält. In den wässerigen Lösungen der Salze, welche es mit Säuren bildet, ist das zweiwertige Kation $UO_2^{\cdot\cdot}$ enthalten, dem man den Namen Uranylion beigelegt hat.

Dieses Ion hat eine hellgelbe, eigentümlich grünschillernde Farbe: man sagt: das Ion zeigt grüne Fluoreszenz.

Von den Uranylsalzen behandeln wir zuerst das

Uranylnitrat, $UO_2(NO_3)_2 . 6H_2O$.

Wie schon erwähnt, wird es aus der Pechblende dargestellt. Es ist eine gelbe Verbindung, welche die Eigenschaft besitzt, sich in Äther zu lösen. Dieses Verhalten benutzt man bei der Reinigung des Salzes. Beim Reiben leuchtet Uranylnitrat.

Mit Phosphationen gibt es einen gelben Niederschlag von Uranylphosphat, $UO_2 . HPO_4$, der in Wasser sehr wenig löslich ist.

Auf seiner Bildung beruht ein Verfahren zur massanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure, doch bedient man sich dabei aus praktischen Gründen, nicht einer Uranylnitratlösung, sondern einer solchen von Uranylacetat. Nachdem man den Gehalt derselben mittels einer Phosphorsäurelösung von bekanntem Gehalt festgestellt hat, lässt man sie in die zu bestimmende Flüssigkeit tropfen, wodurch eine Fällung von Uranylphosphat entsteht. Ob die Ausfällung vollständig, erkennt man durch die sog. Tüpfelprobe auf einer Porzellanplatte, die in kleinen Aushöhlungen Ferrocyankaliumlösung enthält. Diese Lösung gibt mit Uranylacetat eine braune Färbung. Liefert also ein aus dem zu titrierenden Gemisch herausgenommener Tropfen in der Lösung von Ferrocyankalium eine braune Färbung, so hat man bereits einen Überschuss an Uranylsalz zugesetzt. Durch vorsichtiges Arbeiten lässt sich dieser Überschuss jedoch auf einige Tropfen beschränken.

Durch Auflösen des Uranylhydroxyds in Natronlauge erhält man Natriumuranat, $Na_2U_2O_7$, welches bei gewöhnlicher Temperatur mit 6 Molekeln Wasser kristallisiert. Es ist unter dem Namen Urangelb bekannt und wird in der Glas- und Porzellanfabrikation verwendet. Sogenanntes Uranglas fluoresziert mit gelbgrüner Farbe.

Das oben erwähnte, im Uranpecherz vorhandene U_3O_8 kann als eine Verbindung von 2 Molekeln Urantrioxyd mit einer Molekel eines niedrigeren Oxyds, UO_2, aufgefasst werden.

Wir wollen uns jetzt noch kurz mit einer Eigenschaft beschäftigen, welche den Uranverbindungen zukommt und, wie sich später herausgestellt hat, auch einigen anderen Stoffen. Sie hat in den letzten Jahren in hohem Masse die Aufmerksamkeit der Naturforscher erregt.

Legt man auf eine photographische Platte, d. i. eine Glasplatte, welche bedeckt ist mit einer Schicht gewisser Salze, welche unter dem Einflusse der Lichtstrahlen bestimmte Veränderungen erleiden, ein Stück schwarzen Papiers, und bringt man bei völligem Lichtabschluss irgend welche Uranverbindung auf dieses Blatt Papier, so erleiden die Salze auf der Platte dieselbe Zersetzung, als wenn sie vom Licht getroffen worden wären (Becquerel 1896).

Ausgedehnte Untersuchungen, auf deren Einzelheiten hier nicht näher eingegangen werden kann, haben ergeben, dass das Uran, sowie einige andere Stoffe, nicht nur auf die photographische Platte einwirken, sondern dass sie auch die Fähigkeit besitzen, Gase elektrisch leitend zu machen und Stoffe, welche phosphoreszieren können, auch ohne vorhergehende Belichtung zum Leuchten zu bringen. Auf diesen letzten Punkt kommen wir später noch zurück. Die genannten Wirkungen sind darauf zurückzuführen, dass die betreffenden Stoffe gewisse Änderungen erleiden, wobei bedeutende Mengen Energie entwickelt werden. Ein Teil dieser Energie pflanzt sich geradlinig durch den Raum fort, und auf Grund dieser Tatsachen nennt man die vom Uran ausgesendete Energie Uranstrahlen. Diese Strahlen unterscheiden sich nach dem soeben Mitgeteilten von den gewöhnlichen Lichtstrahlen u. a. dadurch, dass sie Stoffe zu durchdringen vermögen, welche das Licht nicht durchlassen; aber auch in anderer Hinsicht sind sie von Lichtstrahlen durchaus verschieden, doch können die Einzelheiten hier nicht besprochen werden.

Die Untersuchungen des Ehepaares Curie haben ferner ergeben, dass sich in der Uranpechblende ein Stoff befindet, welchem die soeben dem Uran zugeschriebene Eigenschaft in weit höherem Masse zukommt. Sie fanden, dass dieser Stoff ein Element ist, und nannten ihn Radium.

Sein Atomgewicht ist etwa 225. Er ist dem Baryum wahrscheinlich sehr ähnlich. Er ist bis heute wohl in Form des Bromids, nicht aber als solcher bekannt geworden.

Besonders interessant ist die Tatsache, dass das Radium fortwährend Wärme entwickelt, und zwar pro Gramm etwa 100 kal. in der Stunde. Dabei scheint es sich in ein anderes gasförmiges Element umzuwandeln, das Helium. Beachtenswert ist ferner, dass man dabei bisher keinerlei Veränderung des Gewichts des Radiums hat beobachten können, doch ist dies wohl der Tatsache zuzuschreiben, dass die genannte Umwandlung so äusserst langsam vor sich geht, dass man erst nach einer sehr langen Zeit eine etwaige Gewichtsveränderung feststellen könnte.

Wird die Haut den Radiumstrahlen ausgesetzt, so entstehen eiternde Geschwüre, welche nur schwer heilen. Andererseits scheinen die Radiumstrahlen bei gewissen Krankheiten günstig auf den menschlichen Organismus zu wirken.

Zu den Metallen, welche in den frühesten Zeiten schon bekannt waren, gehört das

Blei ($Pb = 206{\cdot}9$).

In gediegenem Zustande kommt es sehr selten vor, dagegen ist der Bleiglanz, das Sulfid des Bleies, weit verbreitet, und lässt sich das Metall daraus sehr leicht gewinnen.

Von den verschiedenen Methoden, welche dabei zum Ziel führen, sei hier nur diejenige genannt, bei der das Sulfid an der Luft erhitzt (geröstet) und das hauptsächlich aus Bleioxyd und Bleisulfat bestehende Röstprodukt durch Kohle zu Metall reduziert wird. Das so gewonnene Blei enthält u. a. das Silber der Erze, welche als Ausgangsmaterial dienten. Dieses wird nach einem später beim Silber zu beschreibenden Verfahren entfernt.

Fig. 59.

Blei lässt sich auch in sehr bequemer Weise aus den Lösungen seiner Salze erhalten, und da die hierbei auftretenden Erscheinungen allgemeine Bedeutung besitzen, wollen wir sie etwas näher betrachten.

Taucht man in eine Bleisalzlösung einen Zinkstab, so scheidet sich das Blei in Kristallblättern auf dem Stabe ab, so dass er ein baumartiges Aussehen annimmt (Fig. 59, sog. Bleibaum). Ähnlich werden

wir bei der Behandlung des Kupfers sehen, dass Zink gleichfalls das Kupfer aus dessen Salzlösungen ausfällt, bzw. dasselbe in seinen Lösungen ersetzt. Die Bleifällung durch Zink lässt sich durch die Gleichung:

$$Zn + Pb^{\cdot\cdot}Cl'Cl' = Pb + Zn^{\cdot\cdot}Cl'Cl'$$

darstellen. Man kann sich den Vorgang so deuten, dass die beiden positiven Ladungen des Bleiions (im $Pb^{\cdot\cdot}Cl'Cl'$) diesem von dem neutralen Zink entzogen werden. Das Blei wird demnach neutral (entladen) und setzt sich als Metall ab, während das Zink als jetzt positiv geladenes Ion in Lösung geht. Es lässt sich nun ganz allgemein sagen, dass das Bestreben der Elemente, in Ionenform überzugehen, ein sehr verschiedenes ist; manche Elemente besitzen ein starkes Bestreben, sich mit Elektrizität zu beladen und dann als Ionen in Lösung zu gehen, während andere nur ein geringes derartiges Bestreben besitzen.

In den oben genannten Beispielen zeigt das Zink in hohem Masse die Neigung, als Ion in Lösung zu gehen; das Blei und das Kupfer werden in diesem Bestreben vom Zink weit übertroffen und dementsprechend von diesem Metall aus ihren Lösungen verdrängt.

Tauchen wir eine Kupferstange in eine Quecksilbersalzlösung, so schlägt sich metallisches Quecksilber nieder, und Kupfer geht in Lösung; wir können also in diesem Falle sagen, dass das Kupfer grössere Neigung besitzt, Ionenform anzunehmen und in Lösung zu gehen, als das Quecksilber.

Diese Beispiele könnten wir um zahlreiche andere vermehren und wir werden später deren noch andere begegnen.

Es hat sich herausgestellt, dass jedem Metall ein ganz genau definierbares Bestreben, Ionen zu bilden, zukommt. Ordnet man die Metalle nach der Grösse dieses Bestrebens in eine Tabelle, so setzt uns diese in den Stand, sofort zu übersehen, welche Metalle auf Grund eines stärkeren Ionisierungsbestrebens andere Metalle aus deren Salzlösungen verdrängen werden. Eine solche Tabelle der wichtigsten Metalle würde lauten:

Magnesium
Aluminium
Zink
Eisen
Zinn
Blei
(Wasserstoff)
Kupfer
Quecksilber
Silber
Gold

Wir ersehen aus ihr sofort, dass das Zink eine grössere Neigung zur Ionenbildung besitzt als das Blei, und dass demnach Blei aus seinen Salzlösungen durch Zink gefällt wird, oder dass, wie man sich auch ausdrücken kann, das Blei aus seinen Salzlösungen vom Zink verdrängt wird.

Allgemeiner können wir sagen: Jedes in der Tabelle höher stehende Metall verdrängt ein darunter stehendes aus dessen Salzlösungen.

Die obige Reihenfolge, welche ihre nähere Begründung noch in vielen anderen Tatsachen findet, welche der Elektrochemie angehören, wird die „Spannungsreihe“ der Metalle genannt.

Wenn man in der obigen Tabelle auch den Wasserstoff findet, so ist dies dahin zu deuten, dass er von den über ihm stehenden Metallen aus seinen Salzlösungen (als solche kann man ja die Säuren betrachten, wenn man überlegt, dass der Wasserstoff Metalle vertreten kann) verdrängt wird, d. h. also, dass diese höher stehenden Metalle, in Säuren gebracht, eine Wasserstoffentwicklung herbeiführen.

Die in der Tabelle unter dem Wasserstoff stehenden Metalle werden von Wasserstoff aus ihren Salzlösungen verdrängt, was sich, wie wir später sehen werden, bei den Silbersalzen z. B. sehr leicht nachweisen lässt. Diese Metalle geben also mit Säuren keine Wasserstoffentwicklung.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass sich nicht nur die Metalle, d. h. die positive Ionen liefernden Elemente, in eine solche Spannungsreihe ordnen lassen, sondern auch die negative Ionen bildenden Elemente. Es entsteht dann für einige wichtige dieser zweiten Art Elemente die Tabelle:

Cl
Br
J.

Chlor verdrängt demnach *Br* und *J* aus den Bromiden, bzw. Jodiden, während *Br* nur das *J* zu verdrängen imstande ist. Das Jod schliesslich kann weder Brom, noch Chlor aus deren Verbindungen verdrängen.

Nach diesem kleinen Abstecher kehren wir wieder zur Besprechung der Eigenschaften des Bleies zurück.

Das Blei hat eine bläuliche Farbe und ist auf frischer Schnittfläche glänzend. Indes verschwindet dieser Glanz an feuchter Luft bald, da das Metall, unter Mitwirkung des Wassers, leicht Bleihydroxyd bildet.

Das Metall ist weich und lässt sich mit dem Messer schneiden oder mit dem Nagel kratzen. Beim Reiben auf Papier hinterlässt es einen dunklen Strich. Man kann es auch leicht zu Platten und Folien auswalzen, bzw. zu Draht ziehen.

Seine Dichte ist bei 15° gleich 11·4; bei 326° schmilzt es und siedet bei etwa 1600°.

Wird ein blankes Stück Blei in destilliertes Wasser getaucht, so entsteht unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs bald weisses Bleihydroxyd, welches in Wasser etwas löslich ist und somit auf dem Blei keine schützende Hülle gegen weitere Einwirkung des Wassers bildet. Verwendet man jedoch Wasser, das Sulfate oder Carbonate enthält, so bedeckt sich das Metallstück mit Bleisulfat, bzw. mit Carbonat, und da diese Salze in Wasser (praktisch) unlöslich sind, schützen sie das Blei gegen weiteren Angriff.

Hieraus ergibt sich für die Praxis der wichtige Schluss, dass Trinkwasser, welches Sulfate, bzw. Carbonate enthält, ohne Vergiftungsgefahr (Bleiionen sind in hohem Masse giftig) durch Bleiröhren geleitet werden darf, dass indes die Gefahr in dem Masse zunimmt, wie das Wasser weniger Sulfate (oder Carbonate) enthält. Man schützt sich, wenn nötig, durch Verzinnung der betreffenden Bleileitungen, wie wir bei der Behandlung des Zinns sehen werden.

Von verdünnten und selbst starken Säuren wird das Blei verhältnismässig wenig angegriffen. Es wurde schon bei der Beschreibung der Schwefelsäuredarstellung darauf hingewiesen, dass man wegen der Schwerlöslichkeit des Bleies in dieser Industrie bleierne Apparate benutzt (vgl. auch S. 138).

Salpetersäure allein greift das Blei an und oxydiert es zu Nitrat.

Wird Blei mittels des elektrischen Stroms verstäubt, in ähnlicher Weise, wie wir es früher (S. 39) beschrieben haben, so entsteht eine kolloidale Lösung des Metalls.

Blei wird in grossen Mengen zu technischen Zwecken verwendet. Es sei hier nur erinnert an die Fabrikation von Akkumulatoren (das sind, wie Ihnen aus der Physik bekannt sein dürfte, Apparate, in denen sich Elektrizität aufspeichern lässt), von Flintenkugeln und Schrot, an die Herstellung von Wasserleitungsröhren, sowie von unterirdischen Kabeln, welche von einer Bleihülle umgeben werden. Von den zahlreichen Legierungen des Bleies nennen wir hier das Letternmetall (80% Blei, 10—20% Antimon), das sich durch seine Härte auszeichnet und ausserdem, da es sich beim Erstarren ausdehnt, eine Gussform also streng ausfüllt, für Giessereizwecke besondere Vorzüge besitzt. Weiter seien genannt das Orgelpfeifenmetall, welches wesentlich aus Blei und Zinn besteht, sowie das Hartblei (Blei und Antimon), welches zum Löten dient, und schliesslich das Zapfenlagermetall, das sog. Antifriktionsmetall (Blei, Zinn und Antimon). Die Legierungen, mit

welchen die Chinesen die Teekisten bekleiden, enthalten Blei, Zinn, Kupfer und Zink.

Es sei hier nochmals darauf hingewiesen, dass der Gebrauch von Bleilegierungen zur Herstellung von Speisegeschirr gefährlich ist, da alle Bleiverbindungen die sog. Bleikolik herbeiführen und auf die Dauer tödlich wirken können.

Es wurde bereits oben mitgeteilt, dass die Einwirkung von Wasser und Luftsauerstoff das Blei in

Bleihydroxyd, $Pb(OH)_2$,

überführt. Hierbei entsteht, wie bei vielen derartigen Metalloxydationen durch freien Sauerstoff, gleichzeitig Wasserstoffsuperoxyd.

Bleihydroxyd entsteht gleichfalls, wenn Bleisalzlösungen (also Bleiionen) mit Hydroxylionen zusammentreffen. Überschüssige Kali- oder Natronlösung bringen den weissen Niederschlag wieder in Lösung, ähnlich wie beim Aluminiumhydroxyd. Das Bleihydroxyd kann also sowohl als Base, wie als (sehr schwache) Säure wirken:

$$Pb(OH)_2 + 2\,NaOH = Na_2PbO_2 + 2\,H_2O.$$

Es bildet sich das Kalium-, bzw. Natriumsalz einer zweibasischen Säure, deren Salze Plumbite genannt werden.

Ammoniak löst das Hydroxyd nicht auf.

Wird Bleihydroxyd erhitzt, so verliert es Wasser und geht in

Bleioxyd, PbO,

über:

$$Pb(OH)_2 - H_2O = PbO.$$

Diese Verbindung entsteht auch, wenn man Blei an der Luft zum Schmelzen erhitzt; das Metall bedeckt sich dann mit Oxyd, welches eine gelbe, bzw. rotgelbe Farbe hat. Das technische Produkt heisst Bleiglätte oder Massicot.

Das Oxyd dient zur Fabrikation verschiedener Bleiverbindungen, sowie zur Herstellung des Bleiglases. Die Medizin benutzt es im sog. Bleipflaster (Emplastrum oxydi plumbi).

Die Verbindung PbO ist nicht die einzige, die Blei mit Sauerstoff einzugehen vermag. Wird das gelbe Oxyd vorsichtig an der Luft erhitzt (bis etwa 400°), so nimmt es Sauerstoff auf und bildet eine rote Verbindung, welche die Zusammensetzung Pb_3O_4 besitzt und Mennige genannt wird. Man benutzt sie vielfach, mit Öl angerieben, als Deckfarbe für Anstriche auf Eisen.

Wird Mennige mit Salpetersäure erwärmt, so entsteht eine braune Verbindung, das

Bleiperoxyd, PbO_2.

Man kann den dabei stattfindenden Vorgang durch folgende Gleichung darstellen:

$$Pb_3O_4 + 4\,HNO_3 = 2\,Pb(NO_3)_2 + Pb(OH)_4.$$

Dieses Hydroxyd, in welchem das Bleiatom nicht zwei-, sondern vierwertig ist, zerfällt in PbO_2 und $2\,H_2O$.

PbO_2 ist in Wasser (praktisch) unlöslich; es wurde von Scheele entdeckt und kommt auch in der Natur im kristallisierten Zustande vor.

Denkt man sich den Wasserstoff in der Verbindung $Pb(OH)_4$ durch Metalle ersetzt, so entstehen Salze, welche den Namen Plumbate tragen.

Wird Bleioxyd z. B. mit Kalk an der Luft erhitzt, so entsteht unter Sauerstoffaufnahme ein Salz, welchem die Formel Ca_2PbO_4 zukommt, das Calciumplumbat. Man kann es als das Calciumsalz des $Pb(OH)_4$, der Orthobleisäure, auffassen. PbO_2 wäre dann das Anhydrid dieser Säure, und der Mennige könnten wir dann den Namen Bleiorthoplumbat, Pb_2PbO_4, geben.

Dem Calciumplumbat kommt insofern eine gewisse technische Bedeutung zu, als man es gelegentlich zur Sauerstoffdarstellung im Grossen benutzt. Erhitzt man das Salz in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd, so zersetzt es sich in Calciumcarbonat, Bleioxyd und Sauerstoff. Wird das Gemisch der Reaktionsprodukte, aus welchen der Sauerstoff entwichen ist, an der Luft erhitzt, so entsteht aufs neue unter Sauerstoffaufnahme Calciumplumbat, usw.

Das Peroxyd wird in der Technik vielfach als Oxydationsmittel benutzt. Auch bei den Vorgängen, welche sich in den Akkumulatoren vollziehen, spielt das Peroxyd eine wichtige Rolle, doch können wir hierauf nicht näher eingehen.

Bleichlorid, $PbCl_2$,

ist ein weisses Salz, das sich bildet, wenn Bleiionen und Chlorionen zusammentreffen. Auch lässt es sich durch direkte Einwirkung von Chlor auf Blei herstellen. Das Salz ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, doch nimmt seine Löslichkeit mit der Temperatur stark zu. Man macht hiervon in der qualitativen Analyse Gebrauch, indem man das Chlorid von anderen, praktisch nicht löslichen Chloriden durch Ausziehen des Gemisches mit heissem Wasser trennt.

Dass das

Bleisulfid, PbS,

in der Natur als Bleiglanz vorkommt, wurde bereits oben erwähnt. Es entsteht als schwarzer Niederschlag, wenn Schwefelwasserstoff in

eine bleiionenhaltige Flüssigkeit eingeleitet wird. In verdünnten Säuren ist es (praktisch) nicht löslich, konzentrierte dagegen greifen es an. Salpetersäure oxydiert es zu

Bleisulfat, $PbSO_4$.

Dieses ist ein weisses, in Wasser sehr wenig lösliches Salz, welches entsteht, wenn Bleiionen und Sulfationen zusammentreffen. Hierin verhalten sich also die Bleiionen wie die Baryumionen, welche mit Sulfationen (praktisch) unlösliches Baryumsulfat bilden. Das Bleisulfat löst sich aber, im Gegensatze zum Baryumsulfat, unter Bildung einer komplexen Verbindung in einer Lösung des Ammoniumsalzes der Weinsäure.

Bei den Umsetzungen, welche in den Akkumulatoren stattfinden, beteiligt sich das Bleisulfat gleichfalls, doch soll hierauf nicht weiter eingegangen werden.

Da es in konzentrierter Schwefelsäure etwas löslich ist und diese, wie wir früher gesehen haben, bei ihrer Darstellung mit Blei in Berührung kommt, enthält die rohe konzentrierte Säure immer einen gewissen Betrag an $PbSO_4$. Verdünnt man sie mit Wasser, so schlägt sich das Bleisulfat zu Boden. Dieses wäre so zu erklären, dass beim Verdünnen der Säure Sulfationen gebildet werden, und wir wissen ja, dass durch Zusatz eines gleichnamigen Ions zur gesättigten Lösung eines Salzes die Löslichkeit desselben vermindert wird (S. 244).

In der qualitativen und in der quantitativen Analyse wird die Schwerlöslichkeit des Bleisulfats zum Nachweis, bzw. zur Bestimmung, von Blei benutzt. Das

Bleinitrat, $Pb(NO_3)_2$,

hat für uns nur insofern Bedeutung, als es zur Darstellung von Stickstoffperoxyd dienen kann. Wird das Salz erhitzt, so zersetzt es sich nach der Gleichung:

$$2\,Pb(NO_3)_2 = 4\,NO_2 + O_2 + 2\,PbO \text{ (S. 167).}$$

Das Nitrat entsteht durch Lösen des Metalls oder des Oxyds in Salpetersäure.

Bleicarbonat, $PbCO_3$,

findet sich in der Natur als Weissbleierz oder Cerussit. Es lässt sich darstellen, wenn man in eine bleiionenhaltige Lösung Carbonationen bringt, z. B. in Form gelöster Alkalicarbonate; man erhält dann einen weissen Niederschlag des normalen Carbonats, welchem aber stets mehr oder weniger basische Carbonate beigemischt sind. Ein Gemisch derartiger Salze [z. B. von der Formel $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$] bildet das Blei-

weiss, welches als Malerfarbe vielfach Anwendung findet; es hat jedoch den Nachteil, dass es, wie alle Bleiverbindungen, mit schwefelwasserstoffhaltigen Gasen schwarzes Schwefelblei bildet, dass sich also damit angestrichene Gegenstände schwärzen, wenn sie sich in einer schwefelwasserstoffhaltigen Umgebung befinden.

Man stellt das Bleiweiss fabrikmässig her, indem man Bleiblechstreifen der kombinierten Wirkung von Essigsäuredämpfen und Kohlendioxyd aussetzt. Auch ohne die Gegenwart der Essigsäure geht die Carbonatbildung vor sich, jedoch mit viel geringerer Geschwindigkeit.

In der Medizin benutzt man das Carbonat in der Bleisalbe (Unguentum carbonatis plumbici). Auch sei hier noch das als Malerfarbe benutzte gelbe

Bleichromat, $PbCrO_4$,

(Chromgelb) genannt, welches entsteht, wenn Bleiionen und Chromationen in wässeriger Lösung zusammentreffen. Es ist in Wasser schwer löslich; in Natron- oder Kalilösung löst es sich dagegen und bildet eine gelbe, Chromationen enthaltende Flüssigkeit, in welcher sich das Blei als Natrium- (bzw. Kalium-)plumbit befindet, d. h. das Bleiion ist als komplexes Ion in Lösung. Als freies Ion kann Blei ja nicht in Gegenwart von Chromationen bestehen, sondern würde sofort schwerlösliches Bleichromat bilden.

In der organischen Chemie benutzt man Bleichromat als Oxydationsmittel bei der Analyse gewisser Kohlenstoffverbindungen, welche man mit Hilfe dieses Stoffes verbrennt.

Bleisilikat

entsteht, wenn Bleioxyd mit Siliciumdioxyd zusammengeschmolzen wird: es bildet sich in dieser Weise ein gelbes Glas. Das Bleisilikat findet in der Glasindustrie vielfach Verwendung zur Darstellung der sog. Bleigläser (S. 285), welche ihrer Leichtschmelzbarkeit wegen auch als Glasur der Tonwaren benutzt werden. Da diese Glasuren aber von Säuren angegriffen werden, wobei das Blei in Lösung geht, sind sie ungeeignet zum Auskleiden von Gefässen, in denen Speisen gekocht werden sollen.

Fünfundzwanzigste Vorlesung.

Wie das Eisen, so war auch das

Kupfer ($Cu = 63{\cdot}6$)

den meisten Kulturvölkern schon bei ihrem Eintritt in die Geschichte bekannt.

Dieses Metall ist in Form seiner Verbindungen sehr verbreitet in der Natur und wird an einigen Stellen auch gediegen gefunden. Grosse Mengen werden aus dem Rotkupfererz, einer Sauerstoffverbindung des Kupfers gewonnen, sowie aus dem Kupferkies und Buntkupfererz, Doppelverbindungen von Schwefelkupfer und Schwefeleisen.

Gilt es, das Rotkupfererz (die Oxydulverbindung des Kupfers) auf Metall zu verarbeiten, so genügt die Reduktion mittels Kohle. Die Verarbeitung der Schwefelverbindungen ist viel verwickelterer Art, da hierbei auch die Entfernung des Eisens und Schwefels vorgenommen werden muss.

In neuerer Zeit führt man die Erze häufig in lösliche Salze des Kupfers über und entzieht der Lösung das Kupfer durch Elektrolyse. Das in dieser Weise gewonnene Metall ist sehr rein.

Das Kupfer ist ein rotes Metall, und zwar ist es das einzige Metall, das diese Farbe besitzt. Seine Dichte ist 8·9 bei 15°, es schmilzt an der Luft bei 1065°. Bei sehr hoher Temperatur siedet es und lässt sich in Porzellangefässen destillieren.

Das Metall ist sehr geschmeidig und lässt sich zu Blech auswalzen oder zu Draht ziehen. Da es die Elektrizität gut leitet, wird es zur Herstellung von Kabeln und Leitungsdrähten für die Telegraphie, Telephonie usw. benutzt. Seiner chemischen, wie mechanischen Eigenschaften wegen verwendet man es zur Herstellung der verschiedensten Gegenstände. Die kombinierte Wirkung des Luftsauerstoffs und der Feuchtigkeit erzeugen auf dem Metall eine dünne Schicht von Sauerstoffverbindungen, welche das darunterliegende Metall dann weiter schützen.

Erhitzt man das Metall an der Luft sehr stark, so verbindet es sich mit dem Luftsauerstoff zu schwarzem Oxyd, welches sich beim Hämmern des Metalls als sog. Kupferhammerschlag in Schuppen

ablöst. Zu Beginn des Erhitzens überzieht sich das Metall mit einer Schicht (von Kupferoxydul), welche bei fortgesetzter Erhitzung unter Sauerstoffaufnahme in das Oxyd übergeht. Hierbei ist jedoch zu bemerken, dass, ebenso wie andere Metallpulver, auch fein verteiltes Kupfer sich bei gewöhnlicher Temperatur schon mit merklicher Geschwindigkeit oxydiert und dabei in dieselbe rötliche Verbindung (Kupferoxydul) übergeht.

Ausgekochtes Wasser wirkt auf Kupfer nicht ein; setzt man das Metall aber der (Kohlendioxyd enthaltenden) Atmosphäre aus, so bilden sich unter Mitwirkung der Luftfeuchtigkeit und der Niederschläge nach längerer Zeit grüne Schichten von basischem Kupfercarbonat, welche man Patina nennt.

Wird Kupfer kombinierter Luft- und Säurewirkung ausgesetzt, so geht es in Lösung, selbst wenn es sich um schwache Säuren handelt. Da nun Kupferionen giftig sind, so ergibt sich, dass saure Speisen oder solche, welche beim Stehen leicht sauer werden, nicht längere Zeit in kupfernem Kochgeschirr belassen werden dürfen. Meistens wird denn auch kupfernes Kochgeschirr mit einer Schicht Zinn überzogen, welches diese Übelstände nicht aufweist.

Von der grossen Anzahl Legierungen des Kupfers, welche im täglichen Gebrauch sind, seien hier das Messing, das Münzmetall, die Silicium-, Aluminium- und Phosphorbronze, das Neusilber, sowie Rheotan, Nickelin und Konstantan kurz besprochen.

Messing nennt man die gelben Kupfer-Zinklegierungen; sie enthalten etwa 20—40% Zink. Ist der Zinkgehalt geringer, so nennt man das Messing Rotguss oder Tombak. Wird dieses gehämmert, so erhält man das sog. unechte Blattgold, welches im gemahlenen Zustand für Bronzefarben benutzt wird.

Die Legierung, welche zu den deutschen Kupfermünzen verwendet wird, besteht aus 95% Kupfer, welchen 4% Zinn und 1% Zink zugesetzt ist. Die Siliciumbronze, welche in der Elektrotechnik zu Kabeln und Leitungsdrähten verwendet wird, enthält etwa 10% Silicium, welches einerseits die elektrische Leitfähigkeit des Materials herabsetzt, andrerseits aber dessen Festigkeit erhöht.

Aluminiumbronze nennt man eine Legierung des Kupfers mit 5—10% Aluminium, welche eine dem Golde ähnliche Farbe besitzt. Schliesslich nennen wir noch die Phosphorbronze, welche etwa 8% Zinn und $\frac{1}{2}$% Phosphor enthält; sie dient zur Herstellung von Maschinenteilen.

Das Neusilber oder Argentan enthält 50% Kupfer, 25% Zink

und 25% Nickel. Da die elektrische Leitfähigkeit des Kupfers durch Zusatz von Nickel stark herabgesetzt wird, so verwendet man die Kupfernickellegierungen, welche unter den Namen Rheotan, Nickelin und Konstantan in den Handel gelangen, in der Elektrotechnik zur Herstellung von Widerständen, welche dazu dienen sollen, einen gegebenen elektrischen Strom abzuschwächen.

Das Kupfer kann als ein- oder als zweiwertiges Metall auftreten und dementsprechend ein- oder zweiwertige Ionen bilden. Man unterscheidet demnach die Cupriverbindungen, in welchen es zweiwertig ist, von den Cuproverbindungen, in welchen es einwertig ist.

Während das zweiwertige Metall in Lösung Cupriionen bildet, sind Cuproionen wenig beständig; sie gehen nach dem Schema:

$$2\,Cu^{\cdot} = Cu^{\cdot\cdot} + Cu$$

leicht in Cupriionen über, wobei dann gleichzeitig metallisches (elektrisch neutrales) Kupfer entsteht. Man kennt denn auch die Cuprosalze nicht in wässeriger Lösung, sondern nur als feste Verbindungen.

Cupriionen haben eine grünblaue Farbe.

Da die Cuprosalze sich im allgemeinen bequem aus den entsprechenden Cuprisalzen herstellen lassen, wollen wir diese letzteren zuerst behandeln.

Dass sich beim starken Erhitzen des Kupfers an der Luft schwarzes

Cuprioxyd, CuO,

bildet, wurde bereits oben gesagt. Es lässt sich bequem aus dem Cuprihydroxyd durch Erhitzen darstellen, wobei Wasser entweicht.

Dieses Hydroxyd, $Cu(OH)_2$, entsteht, wenn Cupriionen und Hydroxylionen zusammentreffen, so z. B., wenn man in eine Cuprisalzlösung Kali- oder Natronlösung gibt. Es bildet dann einen blauen, gallertartigen Niederschlag, der unbeständig ist und sich mit der Zeit (schneller beim Erhitzen) in Cuprioxyd umsetzt.

In Ammoniaklösung löst sich das Hydroxyd unter Bildung eines komplexen Kations, dem Cuprammonium, zu einer tiefblau gefärbten Flüssigkeit. Diese löst Zellulose, z. B. Filtrierpapier, und lässt sie bei Zusatz einer Säure wieder fallen. Man benutzt diese Eigenschaft, um Zeug wasserdicht zu machen, sowie zur Erzeugung sog. künstlicher Baumwolle.

Da Kupferhydroxyd eine schwache Base ist, reagieren die Salze, welche es mit starken Säuren bildet, infolge von Hydrolyse sauer.

Wird CuO im Wasserstoffstrom erhitzt, so gibt es seinen Sauerstoff ab und wird unter Bildung von Wasser (S. 80) zu Metall reduziert.

Seiner oxydierenden Wirkung wegen wird es bei der Analyse organischer Verbindungen, der sog. Elementaranalyse, verwendet. Man verbrennt diese Verbindungen dann unter Zusatz von CuO, welches seinen Sauerstoff abgibt, zu Kohlendioxyd und Wasser und bestimmt die Mengen dieser Verbindungen, welche aus einer bestimmten Menge des zu analysierenden Stoffes entstanden sind.

Cuprichlorid, $CuCl_2$,

entsteht, wenn Kupfer in einem Chlorstrom erhitzt wird. Es ist ein gelbbraunes Pulver, welches sich in Wasser leicht löst. Die Farbe seiner verdünnten Lösungen ist blau; konzentrierte Lösungen sind grün gefärbt.

Aus Wasser kristallisiert das Kupferchlorid mit $2H_2O$ und sieht dann hellblau aus. Erhitzt man es, so entsteht unter Salzsäureverlust ein Oxychlorid.

Oxychloride des Kupfers bilden sich dort, wo das Metall mit chlorhaltigen Stoffen und feuchter Luft gleichzeitig in Berührung kommt. So bedecken sich viele Altertumsfunde, welche in Museen aufbewahrt werden, und welche einem chlornatriumhaltigen Boden entnommen wurden, mit dem hellgrünen Oxychlorid, $Cu_2Cl(OH)_3$, welches in der Natur als Atakamit gefunden wird.

Cuprisulfid, CuS,

eine schwarze Verbindung, entsteht, wenn Kupfersalzlösungen mit Schwefelwasserstoff behandelt werden. Es geht leicht in Cu_2S und freien Schwefel über, und deshalb hat das in dieser Weise gefällte CuS keine konstante Zusammensetzung und kann nicht zur Bestimmung des Kupfers verwendet werden. In verdünnten Säuren ist es (praktisch) nicht löslich; diese Eigenschaft benutzt man in der Analyse zur Trennung des Kupfers von denjenigen Metallen, deren Sulfide sich in verdünnten Säuren auflösen. Das

Cuprisulfat, $CuSO_4$,

welches als kristallwasserhaltiges Salz, $CuSO_4 . 5H_2O$, unter dem Namen Kupfervitriol bekannt ist, ist ein blaues Salz, welches in der Natur an einigen Orten als solches gefunden wird. In der Technik stellt man es durch Rösten des bei der Kupfergewinnung entstehenden Schwefelkupfers bei ziemlich niedriger Temperatur dar, da sich das gebildete Sulfat bei hohen Temperaturen zersetzt.

Erwärmt man das wasserhaltige Salz, so verliert es sein Kristallwasser; die letzte Molekel entweicht jedocht erst bei stärkerem Erwär-

men. Das entwässerte Sulfat ist schmutzig weiss; es nimmt an der Luft nach und nach sein Kristallwasser wieder auf, und damit kehrt seine ursprüngliche, blaue Farbe zurück; man kann es also als ein Reagens auf Wasser benutzen. Kupfersulfat wird wegen seiner wasserentziehenden Eigenschaften häufig als Trockenmittel für Flüssigkeiten benutzt, welchen man die letzten Mengen Wasser entziehen will. Das Ausbleiben der blauen Färbung nach einem neuen Zusatz von entwässertem Salze liefert dann den Beweis für vollständige Trocknung der betreffenden Flüssigkeit.

Bei 15° beträgt die Löslichkeit des wasserfreien Salzes 19·3, bei 50° 33·3.

Aus der Tabelle auf S. 345 ergibt sich ohne weiteres, dass Eisen (sowie jedes andere dort über dem Kupfer stehende Metall) Kupfer aus seinen Lösungen fällt. Handelt es sich also darum, eiserne Gegenstände mit einer Kupferschicht zu überziehen, so könnte man sie einfach in eine Kupfersulfatlösung tauchen. Der Vorgang, welcher dann eintritt, lässt sich durch folgende Gleichung darstellen:

$$Fe + Cu^{\cdot\cdot}SO_4'' = Fe^{\cdot\cdot}SO_4'' + Cu.$$

Nun genügt aber in vielen Fällen das Eintauchen nicht, um einen gleichmässigen Überzug von Kupfer zu erhalten. Häufig wird das Metall nur in Form eines schwammigen Niederschlages abgeschieden, welcher von der betreffenden Unterlage abfällt, sobald man sie aus der Kupferlösung heraushebt. Man überzieht daher das Metall auf galvanostegischem Wege, in der früher (S. 328) beschriebenen Weise mit einer Schicht Kupfer. Die dazu verwendete $CuSO_4$-Lösung zersetzt sich nach der Gleichung:

$$Cu^{\cdot\cdot}SO_4'' = Cu + SO_4''.$$

Benutzt man als Anode eine Kupferplatte, so verbinden sich die freigewordenen Anionen SO_4'' mit ihr zu $CuSO_4$, welches sich in der Lösung auflöst, so dass ihre ursprüngliche Konzentration unverändert bleibt.

Da Kupferionen giftig sind, benutzt man ein Gemisch von Kalkmilch und Kupfersulfatlösung (sog. Bouillie bordelaise, Bordelaiser Brühe, Kupferbrühe) zur Vertilgung der Reblaus, bzw. zur Bekämpfung anderer Pflanzenkrankheiten. Zu diesem Zweck werden die Blätter der Weinstöcke mit dem genannten Gemisch bespritzt.

In neuerer Zeit wird das Salz auch bei der Reinigung von Wasser benutzt, also zur Gewinnung reinen Trinkwassers. Es hat sich nämlich herausgestellt, dass minimale Spuren in Wasser gelöster Metalle, bzw. Metallsalze, (bei Kupfer z. B. 1 Teil Cu auf 1000 Millionen Teile

Wasser), gewissen lebenden Zellen gegenüber eine deutliche Giftwirkung zeigen.

In der Medizin benutzt man Kupfersulfat u. a. als Adstringens, sowie als Antiseptikum. Da es auch Erbrechen hervorruft, wendet man es weiter bei Phosphorvergiftungen als Gegenmittel an.

Ferner sei noch darauf hingewiesen, dass dem Brote häufig kleine Mengen ($^1/_{5000}$—$^1/_{80\,000}$) Kupfersulfat zugesetzt werden. Dies findet namentlich dann statt, wenn das zum Backen benutzte Mehl verdorben war. Durch diesen Zusatz lässt sich zwar ein gut aussehendes Gebäck erzielen, doch versteht es sich von selbst, dass ein derartiger Zusatz unzulässig und strafbar ist.

Das normale

Cupricarbonat, $CuCO_3$,

kennt man nicht. Durch Fällen einer Kupfersulfatlösung mit Natriumcarbonat bildet sich ein grünblauer Niederschlag von basischem Carbonat, $Cu_2(CO_3)(OH)_2$.

Dieses basische Carbonat benutzt man als Malerfarbe. Der in der Natur vorkommende Malachit und die ähnlich zusammengesetzte Kupferlasur, welche gleichfalls basische Carbonate des Kupfers sind, werden zur Darstellung von Malerfarben verwendet.

Ferrocyankupfer, $Cu_2Fe(CN)_6$,

bildet sich, wenn Cupriionen mit einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz zusammentreffen. Der entstehende Niederschlag ist braunrot gefärbt und wird zum Nachweis des Kupfers in der qualitativen Analyse benutzt.

Früher (S. 247) haben wir bereits darauf hingewiesen, dass dieser Stoff sich zur Herstellung semipermeabler Wände für Osmometer besonders eignet.

Von den Cuproverbindungen nennen wir an erster Stelle das

Cuprooxyd, Cu_2O,

welches auch Kupferoxydul genannt wird.

Dass es als Rotkupfererz in der Natur gefunden wird und sich bei mässiger Oxydation des Kupfers beim Erhitzen an der Luft bildet, wurde bereits oben mitgeteilt.

Es entsteht auch, wenn eine gewisse komplexe Verbindung des Kupfers mit der Weinsäure in alkalischer Lösung (die sog. Fehlingsche Lösung) mit Traubenzucker erwärmt wird. Letzterer oxydiert sich dabei, und das entstehende Kupferoxydul schlägt sich als roter Niederschlag zu Boden.

Man benutzt diese Reaktion u. a. zum Nachweis des Zuckers im Harne der Diabetiker.

Wird Kupferoxydul mit konzentrierter Salzsäure behandelt, so bildet sich das alsbald zu besprechende Kupferchlorür.

Mit Schwefelsäure dagegen liefert es nicht das entsprechende Cuprosalz, sondern statt dessen entsteht, der geringen Beständigkeit der Cuproionen entsprechend (S. 354), Cuprisulfat und metallisches Kupfer, nach der Gleichung:

$$Cu_2O + H_2SO_4 = CuSO_4 + Cu + H_2O.$$

Das

Cuprochlorid, $CuCl$,

oder Kupferchlorür entsteht, wenn das Oxydul mit konzentrierter Salzsäure behandelt wird. Da das Cuprosalz sich leicht oxydiert, ist bei seiner Herstellung für Luftabschluss zu sorgen. Auch beim Kochen einer salzsäurehaltigen Kupferchloridlösung mit überschüssigem Kupfer entsteht dieses Salz. Giesst man die entstandene salzsaure Lösung in ausgekochtes Wasser, so scheidet sich das Chlorür als weisser Niederschlag ab, welcher sich im feuchten Zustande unter der Einwirkung des Lichtes blauschwarz färbt. Wir haben hier das erste Beispiel eines lichtempfindlichen Salzes; auf die Bedeutung dieser Eigenschaft, welche beim Kupferchlorür nicht praktisch verwendet wird, werden wir später, bei der Besprechung der Silberverbindungen, noch zurückkommen.

In Ammoniak löst sich Cuprochlorid unter Bildung einer komplexen Verbindung zu einer farblosen Flüssigkeit auf, welche in der Gasanalyse zur Absorption von Kohlenoxyd benutzt wird. Hierbei ist aber zu beachten, dass auch andere Gase, namentlich das Acetylen, von dieser Flüssigkeit aufgenommen werden.

Cuprosulfid, Cu_2S,

auch Kupfersulfür genannt, findet sich in der Natur als Kupferglanz. Es bildet sich als dunkel gefärbtes Pulver beim Zusammenreiben seiner Elemente in dem Verhältnis, welches die Formel angibt. Dabei ent wickelt sich so viel Wärme, dass Erglühen eintreten kann.

Von den Cyanverbindungen des Kupfers ist das

Cuprocyanid, $CuCN$,

analytisch wichtig. Bringt man Cyanionen in eine Cuprisalzlösung, so entsteht nicht Cupricyanid, sondern Cuprocyanid, während Cyan gasförmig entweicht:

$$2\,CuSO_4 + 4\,KCN = 2\,CuCN + (CN)_2 + 2\,K_2SO_4.$$

Überschüssiges Cyankalium löst das Cuprocyanid zu einer farblosen Flüssigkeit, die das komplexe Salz $KCu(CN)_2$ enthält. Wo also bei der Analyse Kupferionen störend wirken, hat man es in der Hand, sie durch Zusatz von KCN zum Verschwinden zu bringen, da die Lösung des komplexen Salzes $KCu(CN)_2$ praktisch keine Kupferionen enthält.

Bereits mehrere Jahrhunderte vor Beginn unserer Zeitrechnung kannte man das

Quecksilber ($Hg = 200{\cdot}0$),

welches sowohl gediegen, als auch in Form seines Sulfids (Zinnober) gefunden wird. Um aus letzterem das Metall zu gewinnen, unterwirft man es der Röstung.

Es bildet sich dann freies Quecksilber, während Schwefeldioxyd entweicht. Das Metall geht bei der hohen Temperatur des Röstofens in Dampfform über und wird, nachdem es in Kammern oder mittels Röhrensystemen abgekühlt und kondensiert worden ist, in Eisenflaschen in den Handel gebracht.

Es enthält dann noch andere Metalle in wechselnder Menge; man kann es davon durch Destillation im Vakuum trennen. Die Verunreinigungen bleiben zurück, weil sie weniger flüchtig sind.

Auch kann man das rohe Quecksilber mit Oxydationsmitteln, wie z. B. Salpetersäure, Chromsäure, Eisenchlorid behandeln, indem man das Metall durch eine mit der wässerigen Lösung einer der genannten Stoffe gefüllte lange Röhre tropfen lässt. Die fremden Metalle werden bei diesem Verfahren oxydiert und bleiben in der Lösung zurück.

Reines Quecksilber ist ein silberweisses Metall, das einzige, welches bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist.

Es erstarrt bei $-38{\cdot}5^0$ und siedet unter Atmosphärendruck bei 357^0. Seine Dichte bei 0^0 beträgt 13·59.

Das Quecksilber verdampft schon bei niedrigen Temperaturen merklich. Hängt man z. B. ein Goldblatt in eine Flasche, auf deren Boden sich einige Tropfen Quecksilber befinden, so bedeckt sich das Gold nach kurzer Zeit mit weissen Flecken, da sich Goldamalgam gebildet hat.

Die Dichte des Quecksilberdampfes ist, bezogen auf Sauerstoff, 6·25. Demnach ist das Molekulargewicht also $32 \times 6{\cdot}25 = 200$ (S. 29).

Die Analyse vieler Quecksilberverbindungen hat ergeben, dass das Atomgewicht dieses Metalls ebenfalls 200 ist. Hieraus können wir schliessen, dass die Quecksilbermolekel einatomig ist, ein Ergebnis, das bei allen Metallen gefunden wurde, die sich in dieser Richtung überhaupt untersuchen liessen (S. 235).

An der Luft oxydiert sich dieses Metall nur äusserst langsam. Beim Erhitzen geht die Oxydation natürlich schneller von statten, und das Metall bedeckt sich mit einer Oxydschicht. Halogene und Schwefel verbinden sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit merklicher Geschwindigkeit mit Quecksilber. Dieser grossen Verwandtschaft zu den Halogenen ist beim Auffangen gasförmigen Chlors Rechnung zu tragen (S. 93); die Neigung, sich leicht mit Schwefel zu verbinden, führt zu dem Übelstand, dass Quecksilber in Berührung mit stark vulkanisierten Kautschukschläuchen (S. 121) sich schwärzt infolge der Bildung von Schwefelquecksilber.

Verdünnte Schwefelsäure, sowie die Halogenwasserstoffsäuren, sind ohne Einwirkung auf reines Quecksilber, konzentrierte Schwefelsäure aber greift es in der Hitze an, unter Bildung von Schwefeldioxyd und Quecksilbersulfat. Der Vorgang ist also demjenigen analog, den wir bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Kupfer bereits kennen gelernt haben (S. 358). Salpetersäure wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Quecksilber ein unter Bildung von Nitrat.

Das Quecksilber löst viele Metalle unter Bildung der sog. Amalgame, welche wir früher schon besprochen haben (S. 237).

Durch Reduktion gewisser Quecksilbersalze unter geeigneten Verhältnissen erhält man kolloidales Quecksilber, das unter dem Namen Hyrgol zu Heilzwecken verwendet wird. Auch durch Verstäubung des Metalls unter Wasser (S. 39) kann man eine kolloidale Quecksilberlösung herstellen.

Das Quecksilber findet im Laboratorium vielfach Verwendung zum Absperren derjenigen Gase, welche sich in Wasser lösen und mit Quecksilber keine Verbindung eingehen (S. 71), ferner zum Füllen von Thermometern und Barometern usw.; in der Technik gebraucht man es beim Versilbern und Vergolden, sowie zur Gewinnung von Silber und Gold aus deren Erzen.

Während früher vielfach ein Amalgam des Zinns zum Belegen der Spiegel verwendet wurde, werden sie jetzt mit metallischem Silber bekleidet.

Auch in der Medizin wird das Quecksilber häufig angewendet, gewöhnlich nach Zusammenreiben mit Fett, also in äusserst fein verteiltem Zustande.

Das Quecksilber, sowie auch sein Dampf, ist sehr giftig. Es erzeugt bei längerer Einwirkung Speichelfluss, Geschwüre im Mund usw.

Ähnlich dem Kupfer kommt das Quecksilber als ein-, bzw. zweiwertiges Element vor und bildet dementsprechend zwei Arten von

Ionen, das einwertige Hydrargyro- oder Mercuroion und das zweiwertige Hydrargyri- oder Mercuriion.

Mercurooxyd, Hg_2O,

oder Quecksilberoxydul erhält man als schwarzes Pulver durch Fällen von Mercurosalzlösungen mit Basen. Das Mercurohydroxyd, dessen Bildung man unter diesen Verhältnissen eigentlich erwarten sollte, ist unbeständig und geht spontan unter Wasserverlust in das Oxydul über.

Beim Erhitzen liefert das Oxydul Sauerstoff und Quecksilber.

Von den Mercurosalzen ist das wichtigste das

Mercurochlorid, $HgCl$,

oder Quecksilberchlorür, das sich in der Natur als Quecksilberhornerz findet. Das künstlich dargestellte ist unter dem Namen Kalomel schon seit Jahrhunderten in der Medizin in Gebrauch.

Das Salz lässt sich aus seinen Elementen direkt bilden. Zu seiner Darstellung reduziert man das Mercurichlorid, $HgCl_2$, das wir bald kennen lernen werden, mittels Quecksilber, indem man beide Stoffe, innig miteinander vermischt, zusammen erhitzt.

Das dabei nach der Gleichung:

$$Hg + HgCl_2 = 2\,HgCl$$

gebildete Mercurochlorid sublimiert als weisse, kristallinische Masse, welche zur Trennung vom stark giftigen Mercurichlorid fein gepulvert und dann mit Wasser ausgezogen wird, wobei das (praktisch) unlösliche Kalomel zurückbleibt.

Auch durch Vermischen von mercuroionhaltigen Lösungen mit chlorionhaltigen wird Kalomel erhalten.

Mercurochlorid ist ein weisser, geschmack- und geruchloser, kristallinischer Stoff, der sich bei höherer Temperatur ohne vorher zu schmelzen verflüchtigt.

Seine Dichte beträgt bei 15° 7. In Wasser ist es, wie wir schon bemerkten, sehr wenig löslich — 1 Liter Wasser von 17° löst nur etwa 0·0003 g —. Infolge dieser Schwerlöslichkeit wird es nur langsam vom Organismus aufgenommen und wirkt dementsprechend milde; hierauf beruht seine Anwendung in der Medizin. Verdünnte Salzsäure löst es nur wenig. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es nicht zersetzt.

In konzentrierter Salzsäure, sowie in einer konzentrierten Lösung von Chlornatrium löst sich Kalomel merklich; es bilden sich dabei Quecksilber und ein komplexes Salz, nach der Gleichung:

$$2\,HgCl + 2\,NaCl = Na_2HgCl_4 + Hg.$$

Mit Ammoniak färbt sich Kalomel schwarz, indem sich eine komplexe, stickstoffhaltige Quecksilberverbindung bildet.

Der Vorgang verläuft nach der Gleichung:

$$2\,HgCl + 2\,NH_3 = NH_2HgCl + NH_4Cl + Hg.$$

Die Verbindung NH_2HgCl wird Mercuriammoniumchlorid genannt und lässt sich auffassen als Chlorammonium, in welchem zwei Wasserstoffatome durch zweiwertiges Quecksilber ersetzt worden sind. Der beschriebene Vorgang wird, wie wir später sehen werden, in der Photographie benutzt. Auch bedient man sich dieser Reaktion zur Unterscheidung des Kalomels von anderen in Wasser (praktisch) unlöslichen Chloriden.

Die Eigenschaft des Mercurochlorids, mit Ammoniak und anderen Basen eine schwarze Verbindung zu bilden, hat dem Chlorür zu seinem Namen verholfen: $\kappa\alpha\lambda\acute{o}\varsigma$ = schön, $\mu\acute{\varepsilon}\lambda\alpha\varsigma$ = schwarz. Nach anderen soll Turquet de Mayerne (1600) durch diesen Namen des Negers gedacht haben, welcher ihm bei der Darstellung des Präparats behilflich war.

Mercurojodid, HgJ,

entsteht durch Zusammenreiben von Jod mit Quecksilber oder aus Lösungen von Mercurosalzen durch Fällen mit jodionhaltigen Lösungen als grünschwarzes Pulver, das, besonders leicht bei Temperaturerhöhung, in Jod und Quecksilber zerfällt. Auch dieser Stoff wird in der Medizin verwendet.

Mercurosulfat, Hg_2SO_4,

das sich durch mässiges Erhitzen von überschüssigem Quecksilber mit konzentrierter Schwefelsäure darstellen lässt, ist eine in Wasser sehr schwer lösliche Verbindung, welche durch Wasser in ein gelbes, basisches Salz verwandelt wird.

Auch das

Mercuronitrat, $HgNO_3$,

das man darstellt durch Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Quecksilber, das man zweckmässig dabei im Überschuss anwendet, um der Bildung von Mercurisalz vorzubeugen, wird von Wasser leicht in basische Salze übergeführt.

Von den Mercuriverbindungen erwähnen wir zuerst das

Mercurioxyd, HgO,

oder Quecksilberoxyd, welches schon Geber (8. Jahrh.) bekannt war. Man erhält es durch Oxydation von Quecksilber bei höherer Tempera-

tur oder durch Erhitzen von Mercuro- oder Mercurinitrat. So dargestellt bildet es ein rotes Pulver.

Durch Fällen einer Mercurisalzlösung mittels einer Base erhält man nicht Quecksilberhydroxyd, sondern das Oxyd in Form eines gelben Niederschlages. Dieser Farbenunterschied ist auf die Verschiedenheit der Verteilung der beiden Präparate zurückzuführen. Wird das rote Oxyd sehr fein gepulvert, so nimmt es den Farbton des gelben Oxyds an. Sämtliche Unterschiede, welche zwischen dem roten und dem gelben Oxyd bekannt sind (Löslichkeit in Wasser, in Oxalsäure, im allgemeinen in allen Lösungsmitteln) sind auf diese Verschiedenheit in der Korngrösse zurückzuführen. Es liegt hier dieselbe Erscheinung vor, welche wir früher bereits beim Calciumsulfat und einigen anderen Stoffen besprochen haben (S. 280).

Beim Erhitzen wird die Farbe des Mercurioxyds dunkler, bis fast violettschwarz. Beim Erkalten nimmt es seine ursprüngliche Farbe wieder an.

Bei Rotglut liefert das Oxyd Sauerstoff und Quecksilber.

In der Medizin findet das Quecksilberoxyd Verwendung.

Eine sehr wichtige Verbindung ist das

Mercurichlorid, $HgCl_2$,

das auch den Namen Sublimat trägt und schon seit Jahrhunderten bekannt ist. Es bildet sich, wenn man Quecksilber mit Königswasser (S. 165) behandelt, oder wenn man Mercurioxyd in Salzsäure löst.

Technisch stellt man es dar durch Erhitzen eines Gemisches von Mercurisulfat mit Kochsalz, wobei das gebildete Chlorid sublimiert. Der Vorgang verläuft nach der Gleichung:

$$HgSO_4 + 2\,NaCl = HgCl_2 + Na_2SO_4.$$

Das Sublimat, wegen seiner heftigen Giftwirkung auch Ätzsublimat genannt, bildet weisse, durchscheinende, kristallinische Stücke, wenn man es nach dem letztgenannten Verfahren darstellt. Aus Wasser kristallisiert es in farblosen Kristallen, welche bei 287° schmelzen und bei 307° sieden.

Seine Dichte ist 5·4 bei 15°. In Wasser ist das Mercurichlorid löslich; seine Löslichkeit beträgt bei 10° etwa 6·5, bei 100° etwa 54.

Schwefelsäure und Salzsäure greifen es (selbst beim Erhitzen) nicht an. Das Salz ist, im Gegensatz zu den meisten anderen, in wässeriger Lösung nur äusserst schwach elektrolytisch gespalten.

Sublimat hat grosse Neigung, komplexe Verbindungen zu bilden.

Mit Salzsäure gibt es die Verbindung $HHgCl_3$, die Quecksilberchlorwasserstoffsäure, welche sich aus dem Gemisch der betreffenden Lösungen in Kristallen absetzt. Auch die Verbindung H_2HgCl_4 ist bekannt. Mit Chloriden der Alkalimetalle gibt Sublimat kristallinische Verbindungen, welche sich in Wasser leichter lösen, als das Sublimat selbst. Es liegen hier komplexe Salze vor, welche, wenn man z. B. Natriumchlorid verwendet hat, nach der Formel $NaHgCl_3$ (Natriumsalz der Quecksilberchlorwasserstoffsäure), und Na_2HgCl_4 zusammengesetzt sind. Löst man diese Salze in Wasser, so enthält also die Lösung die komplexen Ionen $HgCl_3'$, bzw. $HgCl_4''$, neben Na'-Ionen.

Die Bildung der genannten leicht löslichen komplexen Verbindungen aus dem nur mässig löslichen Sublimat bei Zusatz von Alkalichloriden kann in der praktischen Medizin eine gewisse Rolle spielen, weshalb wir auf diese Erscheinung etwas näher eingehen wollen.

Die Lösungen aller Quecksilberverbindungen üben eine Giftwirkung auf den Organismus aus, und da Sublimatlösungen eine sehr stark ausgesprochene bakterizide Wirkung ausüben, werden sie als Desinfektionsmittel in grossem Massstabe in der Medizin benutzt. Mag man nun Verbindungen benutzen, welche ausser dem Quecksilberion Cl'-Ion, NO_3'-Ion oder igend welches andere Ion enthalten, stets findet man die Giftwirkung wieder.

Aus dieser Tatsache hat man geschlossen, dass diese spezielle Wirkung der Quecksilbersalze demjenigen Teile derselben zukommt, welchen sie in Lösung gemeinsam haben, also den Quecksilberionen.

Hieraus ergibt sich, dass von zwei Lösungen, welche die gleiche Menge Quecksilber gelöst enthalten, diejenige giftiger sein muss, welche stärker elektrolytisch dissoziiert ist, denn je grösser die Dissoziation des gelösten Salzes ist, desto grösser muss auch die in einem bestimmten Volumen Lösung vorhandene Anzahl freier Quecksilberionen sein.

Jeder Umstand, der die Dissoziation des Sublimats in wässeriger Lösung herabsetzt, wird dementsprechend auch dessen bakterizide Wirkung vermindern. Wenn man nun, wie es in der praktischen Medizin beim Gebrauch der sog. Sublimatpastillen, einem Gemisch von Sublimat und Chlornatrium, der Fall ist, zur Erhöhung der Löslichkeit des Quecksilberchlorids Chlornatrium zusetzt, wird die Dissoziation und damit die Desinfektionswirkung des Sublimats vermindert werden. Wir wissen ja von früher her (S. 244), dass Zusatz eines gemeinschaftlichen Ions (hier Cl') zu einem in Wasser gelösten Stoffe (hier $Hg''Cl_2''$) die Dissoziation des letzteren herabsetzt.

Der Versuch hat indes gelehrt, dass in den Verdünnungen, in

welchen man die Sublimatpastillen verwendet, diese Verminderung nur eine geringe ist. Ein zu grosser Chlornatriumzusatz (mehr als 2 Mole $NaCl$ auf 1 Mol $HgCl_2$) würde indes schaden, da sich dann die oben genannten komplexen Salze bilden würden. Somit wäre dann das Quecksilber nicht mehr in Form von Quecksilberionen in der Lösung vorhanden, und deren desinfizierende Wirkung würde zum grössten Teile verschwinden.

Mercurichlorid wird von Reduktionsmitteln leicht zu Mercurochlorid, bzw. zu Quecksilber reduziert. Auf diesen Vorgang werden wir später, bei der Behandlung des Zinns, noch zurückkommen.

Versetzt man eine Mercurichloridlösung mit einer jodionhaltigen Lösung, so bildet sich ein gelber Niederschlag von

Mercurijodid, HgJ_2,

der bald seine Kristallform ändert und dabei eine rote Farbe annimmt. Diese Erscheinung ist dadurch zu erklären, dass HgJ_2 in zwei Kristallformen existiert, welche sich u. a. durch ihre Farbe voneinander unterscheiden.

Bei niederer Temperatur ist die rote Form die beständigere; bei 126° geht sie in die gelbe über, und zwar haben wir hier, wie beim Schwefel, eine enantiotrope Umwandlung, deren Umwandlungstemperatur 126° ist.

Die Tatsache, dass bei der oben beschriebenen Bildung bei gewöhnlicher Temperatur, obwohl die rote Form unterhalb 126° die beständigere ist, dennoch die weniger beständige Form erst auftritt, sich aber bald nach dem Entstehen in die bei den herrschenden Temperaturverhältnissen beständigere Form umwandelt, ist eine in derartigen Fällen sehr häufig auftretende Erscheinung.

Das Mercurijodid löst sich in Jodkalium- oder Jodnatriumlösungen unter Bildung eines komplexen Salzes, K_2HgJ_4, das in seiner Lösung in $K_2^{\cdot\cdot}$- und $HgJ_4^{''}$-Ionen gespalten ist. Basen fällen dementsprechend daraus das Quecksilber nicht als Oxyd. Die mit Kali versetzte Lösung des komplexen Salzes findet unter dem Namen Nesslersches Reagens (S. 157) in der analytischen Chemie Verwendung zur Erkennung ganz geringer Mengen Ammoniak, z. B. im Trinkwasser; dabei bildet sich eine (praktisch) unlösliche, braun gefärbte komplexe Mercuriammoniumverbindung; diese schlägt sich entweder nieder, oder wenn sie sich nur in sehr geringen Mengen gebildet hat, erteilt sie der Flüssigkeit eine bräunliche Farbe.

Auch zur quantitativen Bestimmung von kleinen Mengen Ammoniak in Wasser lässt sich das Nesslersche Reagens verwenden; dann

untersucht man die in dem Wasser durch das Reagens erzeugte Farbe auf kolorimetrischem Wege (S. 171).

Mercurisulfid, HgS,

findet sich in der Natur kristallisiert als Zinnober, eine rote Verbindung. Durch Fällen der Lösungen von Mercurisalzen mit Schwefelwasserstoff erhält man es als schwarzen, amorphen Niederschlag, der allmählich freiwillig in die rote, kristallinische Form übergeht. Auch hier ist wieder die zuerst entstehende Form, die schwarze, die weniger beständige.

In Säuren, selbst in Salpetersäure, löst sich Quecksilbersulfid nicht auf, von Königswasser wird es aber unter Bildung von Sublimat und Schwefel (bzw. Schwefelsäure) gelöst.

Der Zinnober findet als Malerfarbe Verwendung.

Mercurisulfat, $HgSO_4$,

war schon im Mittelalter bekannt. Es lässt sich leicht erhalten durch Erhitzen von Quecksilber mit einem Überschuss von konzentrierter Schwefelsäure.

Von Wasser wird es in ein basisches Salz verwandelt, das schon Basilius Valentinus (Ende des 15. Jahrh.) beschrieb, und das unter dem Namen Turpethum minerale in der Medizin gebraucht wird. Das

Mercuricyanid, $Hg(CN)_2$,

das sich aus Quecksilberoxyd und Blausäure darstellen lässt, ist in wässeriger Lösung kaum merklich dissoziiert und besitzt dementsprechend nur äusserst schwache desinfizierende Eigenschaften.

Beim Erhitzen zerfällt es in Quecksilber und Cyangas, C_2N_2.

Sechsundzwanzigste Vorlesung.

Ein durch seine ausgedehnte Verwendung im täglichen Leben allgemein bekanntes Metall ist das

Silber ($Ag = 107{\cdot}93$).

Es gehört, wie das später zu besprechende Gold und Platin, zu den sog. Edelmetallen. Man hat diese Metalle Edelmetalle genannt, weil sie eine grosse Widerstandsfähigkeit gegen äussere Einflüsse zeigen. Sie oxydieren sich weder bei gewöhnlicher, noch bei höherer Temperatur, behalten also an der Luft ihren Glanz und werden im allgemeinen von kräftigen chemischen Agenzien schwieriger angegriffen, als die bisher besprochenen Metalle. Auf diesen Eigenschaften beruht denn auch die Tatsache, dass sie sich mehr oder weniger häufig in gediegenem Zustande, d. h. als solche, in der Natur finden, sowie auch ihre Verwendung zu den verschiedensten Zwecken im täglichen Leben.

Silber war schon in grossen Mengen im Gebrauch zu Zeiten, aus denen unsere ältesten Überlieferungen stammen. Obwohl man es auch gediegen gefunden hat, kommt es doch meist in Erzen vor. Viele Schwefelmetalle enthalten Silber, so namentlich immer der Bleiglanz, bis zu 1%, ferner auch Kupfererze und Schwefelkiese.

Die wichtigsten Silbererze sind der Silberglanz, das Rotgültigerz (Antimonsilberblende), sowie das Silberhornerz.

Von den mannigfaltigen Verfahren zur Gewinnung des Silbers aus seinen Erzen sei hier nur dasjenige genannt, welches zur Aufbereitung silberhaltiger Bleierze benutzt wird. Durch Oxydation der aus dem Erze gewonnenen Bleisilberlegierung wird das Blei in Bleioxyd übergeführt; das Silber bleibt dabei unverändert. Lässt man das geschmolzene Bleioxyd abfliessen, so wird die glänzende Oberfläche des geschmolzenen Metalls plötzlich durch die darauf treibende Bleioxydschicht hindurch sichtbar (sog. Silberblick; Blicksilber).

Reines Silber ist weiss und nimmt durch Polieren leicht den bekannten Glanz an.

Seine Dichte ist bei 15° 10·49. An der Luft schmilzt es bei 955°; geschmolzenes Silber hat die Eigenschaft, den Sauerstoff der Luft auf-

zunehmen, (vgl. S. 71), d. h. zu lösen. Beim Erstarren wird er wieder abgegeben und verursacht, da er dann das noch flüssige Silber in die Höhe schleudert, das sog. „Spratzen“ des Silbers.

Silber ist ein weiches, zähes Metall; es lässt sich leicht zu Blech walzen, bzw. zu äusserst dünnen Folien ausschlagen oder zu Draht ziehen. Es übertrifft alle Metalle in bezug auf Leitvermögen für Wärme und Elektrizität.

Bei sehr hoher Temperatur lässt sich Silber destillieren. Ausser dem kompakten Silber, welches man beim Schmelzen erhält, sind noch einige andere Formen des Silbers bekannt, welche je nach dem Grade ihrer Verteilung eine verschiedene Farbe besitzen. Es sei jedoch nachdrücklich betont, dass es sich bei diesem sog. „molekularen“ Silber nicht um allotrope Formen des Metalls handelt, wenn man es auch häufig noch „allotropes Silber“ genannt findet.

Molekulares Silber lässt sich darstellen durch Fällen des Silbers aus seinen Salzlösungen mittels reduzierender Stoffe, wie z. B. Ameisensäure, oder durch Eintauchen solcher Metalle in Silbersalzlösungen, welche in der Spannungsreihe über dem Silber stehen.

Ausserdem sind noch mehrere kolloidale Formen des Silbers bekannt; sie zeigen sehr verschiedene Farben. So lassen sich nach dem auf S. 39 beschriebenen Verfahren durch elektrische Zerstäubung von Silberdrähten kolloidale Silberlösungen (Silbersole) herstellen, welche braun bis rot gefärbt sind. Aber auch durch Reduktion von Silbersalzlösungen unter bestimmten Verhältnissen lassen sich kolloidale Silberlösungen herstellen. Das daraus erhaltene kolloidale Silber ist indessen ziemlich unbeständig und geht unter den mannigfaltigsten katalytischen Einflüssen (z. B. Zusatz eines Elektrolyten, wie $NaCl$-Lösung usw.) in das gewöhnliche, nicht lösliche, weisse Silber über.

So ist in neuerer Zeit in der Medizin ein Präparat im Gebrauch, welches unter dem Namen Collargol in den Handel gebracht wird. Es entsteht durch Reduktion eines löslichen Silbersalzes durch ein Gemisch von Ferrosulfat und dem Ammoniumsalz der Citronensäure, einer organischen Säure, welche unter anderem in dem Saft der Citronen vorkommt.

Der Reduktionsvorgang lässt sich durch die Gleichung:

$$3\,AgNO_3 + 3\,FeSO_4 = 3\,Ag + Fe(NO_3)_3 + Fe_2(SO_4)_3$$

darstellen. Man benutzt das Collargol zur internen Silberbehandlung und führt die dunkelolivbraune Lösung durch Einspritzen dem Körper zu. Hierzu ist noch zu bemerken, dass bei länger fortgesetzter Einführung von Silberverbindungen in den Organismus, sich das Metall als

solches in schwarzen Flecken in der Haut absetzt, eine Erscheinung, welche mit dem Namen „Argyrie“ bezeichnet wird.

Wie oben bereits erwähnt wurde, bleibt das Silber an feuchter Luft und auch im Sauerstoff selbst beim Erhitzen unverändert und behält seinen Glanz.

Schwefelwasserstoff, sowie gewisse schwefelhaltige organische Verbindungen, greifen es an unter Bildung von Schwefelsilber, Ag_2S. Daher überziehen sich silberne Gegenstände im Haushalte mit einer schwarzbraunen Schicht: sie laufen an. Das Gleiche findet z. B. statt, wenn ein silberner Löffel beim Essen gekochter Eier benutzt wird. Eiweiss ist nämlich ein schwefelhaltiger organischer Stoff, aus welchem sich beim Kochen der Eier etwas Schwefelwasserstoff bildet.

Das Silber ist ein einwertiges Metall und bildet dementsprechend in seinen Salzlösungen einwertige Ionen.

Aus der Tabelle auf S. 345, in der das Silber sehr niedrig steht, ersehen wir, das sein Ionisierungsbestreben ein sehr geringes ist. Von verdünnten Säuren wird Silber denn auch (praktisch) nicht angegriffen: verdünnte Salpetersäure bildet hierbei jedoch eine Ausnahme, indem sie das Metall zu Nitrat oxydiert, wobei sich Stickstoffsauerstoffverbindungen bilden.

Mit konzentrierter kochender Schwefelsäure entwickelt metallisches Silber, analog den entsprechenden Vorgängen beim Schwefel, Kohlenstoff, Quecksilber und Kupfer Schwefeldioxyd, unter gleichzeitiger Bildung von Silbersulfat.

Von Alkalien (auch schmelzenden) wird Silber praktisch nicht angegriffen: deshalb benutzt man im Laboratorium häufig silberne Gefässe, wenn Kali oder Natron geschmolzen werden sollen. Wie wir bereits bei der Besprechung des Natriumhydroxyds gesehen haben, lassen sich Glasgefässe, bzw. solche aus Porzellan, dann nicht verwenden (S. 238).

Ausser zu den bereits genannten Zwecken findet metallisches Silber bekanntlich auch in ausgedehntem Massstabe Verwendung zur Herstellung der Silbermünzen (Gehalt $^{900}/_{1000}$), sowie zu Kunst- und Schmuckgegenständen. Da es für sich allein für diese Zwecke zu weich ist, wird ihm zwecks bequemerer Bearbeitung ein gewisser Prozentsatz Kupfer zugesetzt.

Da, wie oben bereits erwähnt wurde, Silber sich auch bei hoher Temperatur an der Luft nicht oxydiert, so muss man zur Darstellung des

Silberoxyds, Ag_2O,

offenbar einen anderen Weg einschlagen. Es entsteht, wenn ein wasserlösliches Silbersalz mit löslichen Basen zusammentrifft. Der so ge-

bildete braune Niederschlag ist nicht das Hydroxyd, wie man erwarten sollte, sondern dessen Anhydrid, Ag_2O. Dieses löst sich aber etwas in Wasser: die Lösung reagiert stark basisch, enthält demnach OH'-Ionen. Dieser Tatsache entsprechend zeigen die Lösungen der Silbersalze nicht wie die der meisten Schwermetalle Hydrolyse, sondern reagieren völlig neutral. Wird Silberoxyd erhitzt, so geht es unter Sauerstoffverlust in weisses, metallisches Silber über.

In Ammoniaklösung löst sich das Oxyd leicht; es erklärt sich diese Tatsache durch die Bildung eines komplexen Kations, des einwertigen Silberammoniums, $(AgNH_3)^{\cdot}$, nach dem Schema:

$$Ag_2O + 2(NH_4)^{\cdot}OH' = 2(AgNH_3)^{\cdot}OH' + H_2O.$$

In der organischen Chemie wird feuchtes Silberoxyd vielfach verwendet, und zwar zur Ersetzung der Halogene (welche sich dabei mit dem Silber verbinden) durch Sauerstoff (bzw. Hydroxyl).

Die Halogenverbindungen des Silbers verdanken ihre Bedeutung der Anwendung, welche man von ihnen in der Photographie macht.

Silberchlorid, $AgCl$,

oder Chlorsilber kommt als solches in der Natur als Silberhornerz vor, wie bereits oben mitgeteilt wurde. Es entsteht, wenn Silberionen und Chlorionen zusammentreffen, und lässt sich darstellen durch Fällen der Lösung eines Silbersalzes mittels eines löslichen Chlorids. Dabei bildet sich ein weisser, käsiger Niederschlag von Silberchlorid, der sich infolge seiner grossen Dichte rasch zu Boden setzt, besonders dann, wenn die Lösung stark geschüttelt wird, wodurch sich der Niederschlag zu Stücken zusammenballt. Man benutzt diese Reaktion in der Analyse zum Nachweis von Chlorionen, bzw. von Silberionen. Das Salz ist schneeweiss, wird jedoch bald, wenn es dem Lichte ausgesetzt wird, zersetzt und nimmt dabei eine schwarzviolette Farbe an. Auf diese Umsetzung, deren man sich in der Photographie bedient, werden wir noch zurückkommen.

An der Luft bleibt Chlorsilber bei Lichtausschluss unverändert; in Wasser und verdünnten Säuren ist es (praktisch) unlöslich. Dagegen löst es sich leicht, und zwar unter Bildung komplexer Verbindungen, in wässerigen Lösungen von Ammoniak, Natriumthiosulfat oder Cyankalium, sowie in konzentrierten Lösungen von Salzsäure oder von Alkalichloriden.

Den Chemismus dieser Vorgänge werden wir weiter unten besprechen.

Was geschieht nun, wenn Chlorsilber dem Lichte ausgesetzt wird?

Zur Beantwortung dieser Frage bringen wir etwas Chlorsilber in ein Glasgefäss (Fig. 60), an welches ein engeres Gasableitungsrohr angeschmolzen ist, und tauchen das freie Ende des letzteren in eine Jodkaliumstärkelösung. Setzen wir das Ganze dem Lichte aus, so färbt sich das Chlorsilber stets dunkler, während durch das engere Rohr Gasbläschen entweichen. Sobald sie in die Jodkaliumstärkelösung gelangen, erzeugen sie dort die bekannte Blaufärbung, welche die Bildung von freiem Jod beweist (S. 114). Demnach ist das entwickelte Gas Chlor. Überlässt man den Apparat im Dunkeln sich selbst, so findet keine Gasentwicklung statt.

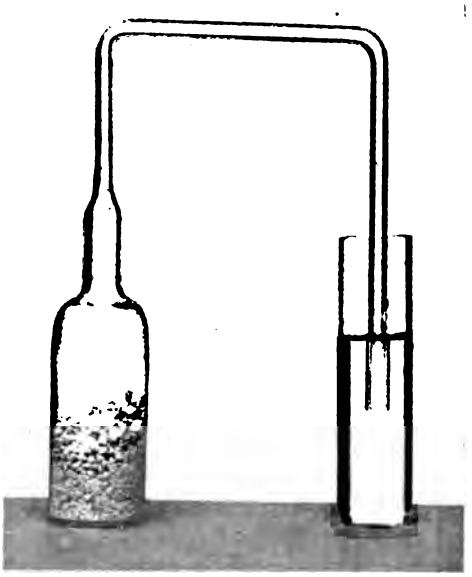


Fig. 60.

Unser Chlorsilber in dem in Fig. 60 abgebildeten Apparat hat sich also unter dem Einflusse des Lichtes in freies Chlor und in einen zurückbleibenden Teil zersetzt. Wie er zusammengesetzt ist, ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt worden, doch steht es fest, dass er weniger Chlor auf ein Atom Silber enthält, als das $AgCl$. Man nennt ihn deshalb ein Subchlorid des Silbers und gibt ihm auch die Formel Ag_2Cl. Dieses Subchlorid ist violett gefärbt. Die Untersuchung hat ergeben, dass bei der Zersetzung des Chlorsilbers im Lichte in einem geschlossenen Gefäss die Umwandlung nach einiger Zeit Halt macht. Bringt man das Rohr dann ins Dunkle, so wird das entwickelte Chlor wieder aufgenommen, bzw. es findet Rückbildung von Chlorsilber statt. Der Vorgang ist also als Gleichgewichtsreaktion aufzufassen, und wenn wir vorläufig die Formel Ag_2Cl als richtig annehmen, haben wir ihn zu schreiben:

$$4\,AgCl \rightleftarrows 2\,Ag_2Cl + Cl_2.$$

Wird bei dieser Reaktion das entstehende Chlor fortwährend fortgenommen, indem man das sich zersetzende Chlorsilber mit einem Stoff zusammenbringt, welcher sich mit Chlor zu verbinden vermag, so geht die Umsetzung stets weiter, bis zum völligen Verschwinden des Chlorsilbers.

In der praktischen Photographie wird Chlorsilber, welches in Papier eingelagert ist, zur Herstellung der sog. positiven Kopien (worüber später mehr!) benutzt. Dort wird das entstehende Chlor von der Papiermasse aufgenommen, welche sich damit verbindet.

Die Geschwindigkeit der Zersetzung des Chlorsilbers ist praktisch der Intensität des Lichtes proportional, doch ist hierbei zu beachten, dass es hauptsächlich die violetten und blauen Strahlen sind, welche die Zersetzung hervorrufen. Die am meisten sichtbaren (gelben) Lichtstrahlen spielen dabei nur eine untergeordnete Rolle. Da indes das Chlorsilber für viele Zwecke zu wenig lichtempfindlich ist, d. h., da seine Zersetzung nicht schnell genug vor sich geht, benutzt man in der Photographie statt seiner sehr häufig das viel lichtempfindlichere, sogleich zu besprechende Bromsilber.

Soll Silber gewichtsanalytisch bestimmt werden, so setzt man der zu untersuchenden Lösung Chlorionen zu, in Form eines löslichen Chlorids, bzw. von Salzsäure, und sammelt das gebildete Chlorsilber auf einem gewogenen Filter. Durch Bestimmung des Gewichts von Filter + Chlorsilber wird das des Chlorsilbers und somit auch das Gewicht des Silbers bekannt, welches in einer genau bestimmten Menge des zu untersuchenden Stoffes vorhanden war. Natürlich lässt sich dieses Verfahren auch zur Chlorbestimmung benutzen. Dann wird zur Lösung, deren Chlorgehalt ermittelt werden soll, ein lösliches Silbersalz im Überschuss zugesetzt und das gebildete $AgCl$ wie eben gewogen.

Als wichtig für die Laboratoriumspraxis ist noch die Umwandlung zu nennen, die das Chorsilber erleidet, wenn es in verdünnter Salzsäure mit Zink in Berührung kommt:

$$2\,AgCl + Zn = 2\,Ag + ZnCl_2.$$

Da Zinkchlorid in verdünnter Salzsäure leicht löslich ist, Silber dagegen von dieser Lösung nicht angegriffen wird, lässt sich das Metall leicht durch Abwaschen reinigen. Man benutzt diese Reaktion zur Wiedergewinnung des Silbers aus Abfällen, welche sich im Laboratorium ansammeln.

Auch beim Schmelzen von Chlorsilber mit Natriumcarbonat tritt Reduktion und Bildung eines sog. Silberregulus ein.

Silberbromid, $AgBr$,

entsteht, wenn Silberionen und Bromionen zusammentreffen. Es bildet ein gelblichweisses Pulver, dass sich in Natriumthiosulfat- und Cyankaliumlösungen ziemlich leicht löst, in Ammoniaklösungen jedoch weniger leicht als das Chlorsilber. Übrigens gehen seine Eigenschaften ganz

parallel mit denen des Chlorsilbers. Dass Bromsilber lichtempfindlicher ist als Chlorsilber, wurde oben bereits betont.

Bromsilber wird in der Photographie zur Herstellung der sog. Bromsilbergelatineplatten benutzt. Diese Platten, auf welchen das Bild der aufzunehmenden Gegenstände mit Hilfe eines Linsensystems, des Objektivs, in der photographischen Kamera erzeugt wird, werden fabrikmässig hergestellt. Zu diesem Zwecke wird eine wässerige Lösung eines Silbersalzes (man verwendet hierzu ausschliesslich das sogleich zu betrachtende Silbernitrat) in eine überschüssige, wässerige Bromammoniumlösung gegossen, welcher ein gewisser Betrag an Leim (Gelatine) zugesetzt worden ist. Es bildet sich unter diesen Verhältnissen eine sog. Emulsion, eine Flüssigkeit, in welcher sich das Bromsilber infolge der Gegenwart der Gelatine in sehr feinkörnigem, kolloidalem Zustande befindet. Nach dem Erstarren der Masse wird ihr durch Auswaschen mit Wasser das noch vorhandene überschüssige Bromsalz, sowie das bei der Reaktion entstandene Ammoniumnitrat entzogen. Das schliesslich in der Gelatine allein vorhandene, sog. „ungereifte" Bromsilber ist wenig lichtempfindlich. Die hohe Empfindlichkeit, welche die Bromsilbergelatine auszeichnet, erhält sie erst durch das sog. Reifen, einen Vorgang, bei dem das Bromsilber grosskörniger, die ganze Masse undurchsichtiger wird. Wir können auf die Einzelheiten dieser Umwandlung, welche übrigens noch nicht in allen Richtungen erklärt ist, nicht näher eingehen. Nach diesem „Reifen" wird die Bromsilbergelatine nochmals geschmolzen und auf Glasplatten, bzw. Zelluloid„films" ausgegossen. Nach abermaligem Erstarren der Emulsion sind die Platten zum Gebrauch fertig.

Wird eine solche Platte in einer photographischen Kamera der Wirkung der Lichtstrahlen ausgesetzt, so bleibt das Bromsilber scheinbar unverändert, da man nach der Belichtung an der Schicht keinerlei Änderung erkennen kann. Das erzeugte Bild ist noch latent. Wird die Platte jedoch der Einwirkung gewisser Reduktionsmittel ausgesetzt, so schwärzt sie sich an den vom Licht getroffenen Stellen, und zwar um so stärker, je stärker das Licht eingewirkt hat, d. h. also: diejenigen Stellen der Platte, welche weissen Stellen des aufgenommenen Gegenstandes entsprechen, schwärzen sich am stärksten, während den Schattenpartien des Originals wenig, bzw. nicht geschwärzte Stellen auf der Platte entsprechen. Es entsteht somit auf der Platte ein Bild des Originals, in welchem aber die Lichter undurchsichtig, die Schattenpartien durchsichtig sind, und welches man deshalb ein Negativ (Fig. 61, S. 374) nennt[1]).

[1]) Das hier als Negativ, in Fig. 62 als Positiv reproduzierte Bild ist das des

Die Hervorrufung des latenten Bildes mittels geeigneter Reduktionsmittel, von welchen wir hier nur das früher (S. 268) besprochene Kaliumferrooxalat nennen, wird Entwickeln genannt, das Reduktionsmittel selbst der Entwickler.

Die Vorgänge, welche sich beim Entwickeln und bei den nachfolgenden Manipulationen, welche der Photograph in seiner Dunkelkammer ausführt, in der Bromsilbergelatineschicht abspielen, sind noch keineswegs endgültig erforscht, doch schliessen sich die folgenden Erörterungen, welche hier in grossen Zügen wiedergegeben werden sollen, ziemlich gut den Tatsachen an.

Fig. 61.

Bei der Belichtung einer lichtempfindlichen Platte entsteht aus dem Bromsilber ein Subbromid, während das gleichzeitig frei werdende Brom sich mit der Gelatine verbindet. Das latente Bild besteht demnach aus Silbersubbromid. Wird dieses in den Entwickler gebracht, so reduziert er das Subbromid zu schwarzem, metallischem Silber. Haben sich infolge dieser Reduktion Silberteilchen auf der Platte gebildet, so wirken sie, ähnlich den Kristallen, welche eine übersättigte Salzlösung zum Auskristallisieren bringen (S. 253), als „Keime“, das heisst, sie wirken

Hamburger Arztes J. H. Schulze, welcher 1727 die Lichtempfindlichkeit der Silbersalze entdeckte und sie auch zu graphischen Zwecken verwendete. Schulze ist demnach, wie Eder zuerst nachwies, als der Erfinder der Photographie zu betrachten.

auslösend auf die Reduktion des noch nicht (bei der Belichtung, bzw. beim Entwickeln) reduzierten Silberbromids. Je stärker die Lichtwirkung an einer bestimmten Stelle der Platte war, um so mehr solcher Silberkeime werden sich an dieser Stelle beim Entwickeln bilden, um so grösser wird die Anzahl der Silberteilchen sein, welche sich um diese Zentren aus dem umgebenden Bromsilber ausscheiden werden, mit anderen Worten, um so stärker wird sich die betreffende Stelle im Entwickler schwärzen.

Fig. 62.

Nach dem Entwickeln befindet sich also neben metallischem Silber, welches das eigentliche Bild bildet, noch unzersetztes Bromsilber, sowie Silbersubbromid in der Platte. Brächte man nun die Platte ohne weiteres ans Licht, so würde sie sich nicht halten, denn das Subbromid, sowie das Bromid, würden sich unter dem Einflusse des Lichtes weiter verändern. Diese Salze müssen also zur „Fixierung“ des Bildes entfernt werden. Dazu bringt man die Platte in eine Lösung von Natriumthiosulfat (Fixiernatron), welche der Platte sowohl das Bromid, wie das Subbromid entzieht, unter Bildung in Wasser löslicher komplexer Salze. Während das Bromsilber nach folgender Gleichung reagiert:

$$AgBr + Na^{\cdot}Na^{\cdot}(S_2O_3)'' = {}^{\cdot}Na^{\cdot}Br' + Na^{\cdot}(AgS_2O_3)'$$

verläuft die Umsetzung des Subbromids nach der Formel:

$$Ag_2Br + Na^{\cdot}Na^{\cdot}(S_2O_3)'' = Na^{\cdot}Br' + Na^{\cdot}(AgS_2O_3)' + Ag.$$

Das dunkel gefärbte Subbromid liefert demnach Silber, und da dieses sich in weisser Form abscheidet, wird das Bild auf der Platte heller, „es geht beim Fixieren zurück".

Das komplexe Salz $Na'(AgS_2O_3)'$, das sog. Natriumsilberthiosulfat, ist in Wasser nur wenig löslich, doch löst es sich leicht in überschüssigem Natriumthiosulfat, wobei sich ein Salz von der Zusammensetzung $2Na(AgS_2O_3) + Na_2S_2O_3$ bildet. Im Gegensatz zu anderen Silberverbindungen, welche in Lösung metallisch und zusammenziehend schmecken, schmecken diese von Herschel entdeckten Salze süss; dieser Geschmack rührt von dem $(AgS_2O_3)'$-Ion her.

Aus dem soeben Mitgeteilten ergibt sich, dass man beim Fixieren der Platten stets für einen Überschuss an Fixiernatron zu sorgen hat, um einer Abscheidung von $Na'(AgS_2O_3)'$ vorzubeugen.

Nach dem sorgfältigen Auswaschen der Platten, wobei die entstandenen löslichen Salze entfernt werden, werden sie getrocknet und zur Herstellung der Kopien oder positiven Bilder verwendet, welche häufig auf Papier erzeugt werden.

Ist die Belichtung oder die Entwicklung der Platte ungenügend gewesen, hat das negative Bild mithin eine nicht genügende Dichte, so muss es „verstärkt" werden. Zu diesem Zwecke kann man es z. B. erst in eine Lösung von Quecksilberchlorid bringen und dann, nachdem es darin einige Zeit belassen und schliesslich mit Wasser gründlich abgespült worden, in eine Lösung von Ammoniak. Die Vorgänge, welche sich hierbei abspielen, sind wahrscheinlich folgende: Das Sublimat wird in Berührung mit dem Silber der Platte zu Kalomel reduziert:

$$HgCl_2 + Ag = HgCl + AgCl.$$

Bei dem Eintauchen in die Ammoniaklösung geht dann das gebildete Chlorsilber in Lösung (vgl. S. 370), während das Kalomel sich, wie wir wissen, mit dem Ammoniak zu einem Gemisch des schwarzen Mercuriammoniumchlorids, NH_2HgCl, und freiem Quecksilber, welches in fein verteilter Form schwarz ist, umsetzt. Dieses Gemisch besitzt eine grosse „Deckkraft", lässt also weniger Licht durch als das bei diesen Vorgängen aus der Platte entfernte Silber. Das Resultat ist somit eine „Verstärkung" des negativen Bildes.

Ist das Negativ zu dicht, so muss es abgeschwächt werden. Zu diesem Zwecke behandelt man es z. B. mit einer verdünnten Lösung von Cyankalium, welche das Silber löst. Hierbei entsteht eine komplexe Verbindung, welche in Wasser löslich ist und sich also leicht aus der Platte entfernen lässt. Auf diese komplexe Verbindung werden wir später noch zurückkommen (S. 380).

Zur Herstellung der sog. Positive, welche auf Papier oder auf irgend welcher anderen Unterlage, wie Seide, Glas usw. angefertigt werden können, bringt man auf die betreffende Fläche feinverteiltes Chlorsilber. Zu diesem Zwecke wird mit Eiweiss oder Gelatine übergossenes Papier (wir wollen hier nur die Herstellung von Papierpositiven näher erörtern) mit einer Chlornatriumlösung imprägniert und nach dem Trocknen in eine wässerige Lösung eines Silbersalzes gebracht; man benutzt dabei fast ausschliesslich das Nitrat. Dann bildet sich in der Gelatineschicht Chlorsilber.

Wird dieses Papier nun unter dem Negativ dem Tageslicht ausgesetzt, so können die Lichtstrahlen an den schwarzen, undurchsichtigen Stellen der Negativplatte nur wenig auf das darunterliegende Chlorsilber einwirken, an den hellen Stellen dagegen wohl. Man erhält demnach ein Bild, in welchem die Licht- und Schattenpartien dieselbe Verteilung haben wie bei dem ursprünglich aufgenommenen Gegenstand, also ein Positiv (Fig. 62, S. 375).

Bei der Bildung des positiven Bildes spielt die Beschaffenheit der Schicht, welche das Papier bedeckt, (Eiweiss, Gelatine) eine Rolle, doch ist sie noch nicht aufgeklärt. Welche chemische Verbindung hierbei nun aber auch entsteht, so viel ist gewiss, dass die Farbe dieser Verbindung blaurot ist und leicht grünlich wird. Deshalb bringt man das Bild in ein sog. Tonbad, eine Lösung von Goldchlorid. In dieser Lösung wird das Silber des positiven Bildes durch Gold ersetzt, wobei es in Chlorsilber übergeht.

Äusserst fein verteiltes Gold hat eine schwarzviolette Farbe. Wenn die Kopien den erwünschten Farbton angenommen haben, werden ihnen die noch unverändert gebliebenen Silbersalze mittels einer Fixiernatronlösung entzogen. Auch hierbei findet ein ähnliches „Zurückgehen“ des Bildes statt wie im Negativprozess, doch wollen wir hierauf nicht weiter eingehen, da die betreffenden Erscheinungen noch nicht eingehend erforscht sind. Nach dem Auswaschen der gleichzeitig gebildeten Umsetzungsprodukte (S. 375) ist das Bild fertig; es besteht also aus feinverteiltem Golde.

Wenn wir uns bei der Behandlung des photographischen Negativ- und Positivverfahrens etwas länger aufgehalten haben, so hat dies seinen Grund in der grossen Wichtigkeit des Gegenstandes. Es findet ja die Photographie in allen Teilen der Wissenschaft ausgedehnteste Anwendung; es sei z. B. hier nur an die Herstellung von Lichtbildern mikroskopischer Präparate aller Art, sowie an die Fixierung irgend welcher nur kurz dauernder Naturerscheinungen erinnert. Das

Silberjodid, AgJ,

dessen Bildungsweise der des Chlor- und Bromsilbers völlig analog ist, findet heutzutage nur in speziellen Fällen in der Photographie Anwendung.

Von dem Silberfluorid sei hier nur erwähnt, dass es die einzige in Wasser leicht lösliche Halogenverbindung des Silbers ist.

Silbersulfid, Ag_2S,

entsteht als braunschwarzer Niederschlag, wenn Silberionen und Schwefelionen zusammentreffen, oder wenn Silber in Schwefeldampf erhitzt wird. Wir haben schon am Anfange unserer Vorlesungen auf die bekannte Erscheinung kurz hingewiesen, dass unsere silbernen Geräte sich mit der Zeit mit einer braunschwarzen Schicht überziehen, dass sie (S. 369) anlaufen. Dieses Anlaufen hat nun seine Ursache in der Bildung von Schwefelsilber. Der Schwefel enstammt dem Schwefelwasserstoff, welcher sich in der Luft unserer Städte stets in kleinerer oder grösserer Menge vorfindet.

Das wichtigste Silbersalz ist zweifelsohne das

Silbernitrat, $AgNO_3$,

da es als Ausgangsmaterial zur Herstellung der meisten Silberverbindungen dient. Im Grossen wird es durch Lösen des Metalls in verdünnter Salpetersäure hergestellt. Nach dem Eindampfen der Lösung zur Trockne und Auflösung des Rückstandes in wenig warmem Wasser bilden sich beim Stehen tafelförmige, farblose Kristalle, welche als solche oder auch, nach dem Umschmelzen, in Stangenform in den Handel gelangen (sog. Höllenstein, Lapis infernalis). Der Schmelzpunkt des Silbernitrats ist 208°; es ist demnach eines der am leichtesten schmelzenden anorganischen Salze. An der Luft und am Lichte bleibt das Salz unverändert. Kommt es aber in Berührung mit organischen Stoffen (wie z. B. Staub), so wird es am Lichte zu Silber reduziert, und infolgedessen schwärzt es sich. Diese Eigenschaft wird benutzt zur Herstellung von Tinte, welche zum Zeichnen von Wäsche dienen soll.

In Wasser löst sich das Salz leicht, bei 0° 115 g Salz in 100 g Wasser; diese Lösung findet zur Herstellung der Silbersalze, für photographische Zwecke, sowie anderweitig Verwendung.

In der Medizin benutzt man den Höllenstein als Ätzmittel; seine wässerige Lösung wird als Antiseptikum gebraucht, da Silberionen bakterizide Eigenschaften besitzen. In Berührung mit der Haut erzeugt

die Lösung schwarze Flecken, deren Zusammensetzung nicht bekannt ist. Sie lösen sich in einer konzentrierten Bromkaliumlösung auf, wobei sich eine komplexe, in Wasser lösliche Verbindung bildet.

Ausser zur Herstellung anderer Silberverbindungen verwendet die Technik Silbernitrat auch in der Spiegelfabrikation. Wird nämlich eine Silbernitratlösung mit Kalilösung gefällt und so viel Ammoniumhydroxyd zugesetzt, dass der entstehende Niederschlag von Silberoxyd sich wieder auflöst, und gibt man dann gewisse reduzierende Stoffe, wie z. B. Traubenzucker, zu dieser Lösung, so findet Reduktion zu metallischem Silber statt. Dieses setzt sich als glänzender Metallspiegel auf der Glaswand des Gefässes ab, d. h. das metallische Silber wirkt als Spiegel, wenn man das Gefäss von der Aussenseite her betrachtet. In dieser Weise werden auch die Weinhold-Dewarschen Vakuumgefässe (S. 153) zwecks besserer Isolierung ihres Inneren gegen Wärmestrahlen mit einer spiegelnden Silberwand versehen.

Da es beim Titrieren von Lösungen gebraucht wird, die Silber, bzw. Chlor, Brom oder Jod enthalten, sei hier noch das

Silberchromat, Ag_2CrO_4,

besprochen.

Dieses schön rot gefärbte Salz entsteht, wenn man eine lösliche Silberverbindung mit einer Lösung von Kaliumchromat, K_2CrO_4, zusammenbringt. In Wasser ist es (praktisch) unlöslich, dagegen löst es sich leicht in verdünnten Säuren.

Handelt es sich um die quantitative Bestimmung von Silberionen, so lässt man die betreffende silberhaltige Lösung aus einer Bürette allmählich in ein bekanntes Volumen einer Chlornatriumlösung von bekanntem Gehalt fliessen, der man einen Tropfen K_2CrO_4-Lösung als Indikator (S. 338) zugesetzt hat. Die Silberionen der einfliessenden Silberlösung bilden mit den Chlorionen der Chlornatriumlösung in Wasser (praktisch) unlösliches Silberchlorid, das sich zu Boden setzt. Sobald sich aber die vorhandenen Chlorionen vollständig zu $AgCl$ umgesetzt haben, setzen sich die Silberionen des nächsten einfallenden Tropfens Silbernitratlösung mit dem Indikator zu rotem Silberchromat um. Das Auftreten dieser roten Farbe ist also ein Anzeichen dafür, dass das vorhandene Chlornatrium vollständig zu $AgCl$ umgesetzt ist. Aus der Zahl der verbrauchten ccm Silbernitratlösung lässt sich dann der Gehalt der Silberlösung leicht berechnen.

Umgekehrt lässt sich dieses Verfahren, welches von F. Mohr angegeben wurde, auch zur Bestimmung von Chlor-, Brom- oder Jodionen

benutzen. Dann lässt man eine Silbernitratlösung von bekanntem Gehalt in eine Halogenlösung von unbekanntem Gehalt fliessen.

Das Mohrsche Titrationsverfahren kann nur dann angewendet werden, wenn die betreffenden Lösungen nicht sauer reagieren; ist freie Säure vorhanden, so geht das Silberchromat, dessen Bildung uns das Ende der Reaktion andeuten soll, in Lösung und kann somit nicht mehr zu dem genannten Zwecke dienen.

Durch seine Anwendung in der Galvanostegie (S. 328) ist sehr wichtig das komplexe

Kaliumsilbercyanid, $K[Ag(CN)_2]$.

Bringt man in eine Silbernitratlösung Cyanionen, etwa indem man ihr eine Lösung von KCN zusetzt, so schlägt sich zuerst Cyansilber, $AgCN$, nieder, ein weisses Salz, das dem Chlorsilber sehr ähnlich sieht, sich aber am Lichte nicht verändert. Bei weiterem Zusatz von KCN geht das $AgCN$ in Lösung, indem sich das komplexe Kaliumsilbercyanid bildet.

Wird ein Gegenstand, welcher den elektrischen Strom leitet, als Kathode in eine Lösung dieses komplexen Salzes gebracht, während man eine Silberplatte als Anode verwendet, so wird beim Schliessen des Stromes das $K'[Ag(CN)_2]'$ zunächst zersetzt. Die Kaliumionen geben an der Kathode ihre elektrischen Ladungen ab, gehen also in neutrales Kalium über und reagieren nach der Gleichung:

$$K + K[Ag(CN)_2] = 2\,KCN + Ag$$

mit dem vorhandenen komplexen Salze. Es wird demnach an der Kathode metallisches Silber abgeschieden, und zwar in Form eines zusammenhängenden Überzuges, welcher auf der Oberfläche der Kathode, d. i. auf dem mit Silber zu bedeckenden Gegenstand, fest haften bleibt.

Die Anionen $[Ag(CN)_2]'$ lösen von der Silberanode je ein Atom Silber und bilden mit überschüssigem KCN, welches ja in der Lösung vorhanden ist, wieder komplexes Salz zurück.

Dass man eine Lösung von diesem komplexen Salze, und nicht z. B. Silbernitrat oder ein anderes wasserlösliches Silbersalz zur Galvanostegie benutzt, findet darin seinen Grund, dass sich bei der Elektrolyse derartiger Lösungen aus bisher unbekannt gebliebenen Ursachen das Silber in Kristallen absetzt, also keinen gleichmässigen Überzug bildet. Handelt es sich darum, eine Silberschicht auf Gegenständen aus solchen Metallen niederzuschlagen, die in der Spannungsreihe (S. 345) über dem Silber stehen, also weniger „edel" als das Silber sind, so kann dieses Versilberungsverfahren nicht ohne weiteres angewandt werden. Diese unedleren Metalle fällen ja an sich das Silber aus seinen Salz

lösungen, und das so gefällte Metall haftet nicht fest, ist vielmehr mehr oder weniger schwammig beschaffen. Durch diese Fällungsreaktion geht ausserdem die zu überziehende Metalloberfläche in Lösung.

Die Rhodanverbindung des Silbers spielt bei der Bestimmung der Silberionen (bzw. der *Cl'*-, *Br'*- und J'-Ionen) eine wichtige Rolle, und soll deshalb hier kurz besprochen werden.

Silberrhodanid, *AgCNS*,

entsteht als weisser, flockiger Niederschlag, wenn Silberionen und Rhodanionen zusammentreffen. Es ist in Wasser, sowie in verdünnten Säuren (praktisch) unlöslich.

Stellt man sich eine wässerige Lösung von bekanntem Silbergehalt her, etwa durch Auflösen einer genau abgewogenen Menge Silbernitrat zu einem genau bestimmten Volumen, so lässt sich mit dieser Lösung der Rhodangehalt einer Rhodankaliumlösung ermitteln; diese zweite Lösung kann dann wieder zur Bestimmung des Titers von Silberlösungen von unbekanntem Gehalt dienen. Zum Titrieren der Rhodankaliumlösung mittels Silbernitratlösung bringt man ein bekanntes Volumen der letzteren in eine Porzellanschale und setzt einige ccm Eisenalaunlösung, sowie etwas Salpetersäure zu. Lässt man nun aus einer Bürette die Rhodankaliumlösung zufliessen, so bildet sich *AgCNS*, welches sich absetzt. Sobald das Silbernitrat vollständig durch Rhodankalium gefällt ist, muss der nächste Tropfen Rhodanlösung sich mit dem Ferrialaun zu rotem $Fe(CNS)_3$ (S. 323) umsetzen. Das Auftreten der roten Farbe ist also ein Beweis dafür, dass die Silberionen verschwunden sind. Aus der Zahl der verbrauchten ccm Rhodanlösung lässt sich deren Gehalt in einfacher Weise berechnen.

Handelt es sich um die Bestimmung von Chlor-, Brom- oder Jodionen nach dieser Methode, welche wir Volhard verdanken, so setzt man der zu titrierenden Lösung einen Überschuss an Silbernitratlösung von bekanntem Gehalt zu. Es fällt dann Halogensilber aus, und das als Überschuss noch in Lösung vorhandene $AgNO_3$ lässt sich, wie eben beschrieben wurde, nach Zusatz von Ferrialaun und etwas Salpetersäure mittels einer Rhodanlösung von bekanntem Gehalt „zurücktitrieren".

Diese Volhardsche Methode wird man stets anzuwenden haben, wenn es sich um die Bestimmung von Halogenionen (Chlor-, Brom- oder Jodionen) in saurer Lösung handelt, während die Methode von Mohr (S. 379) aus den oben mitgeteilten Gründen nur in neutraler Lösung ausgeführt werden kann.

Siebenundzwanzigste Vorlesung.

Dem Phosphor in vielen Hinsichten ähnlich ist das

Arsen ($As = 75{\cdot}0$),

dessen Besprechung wir uns jetzt zuwenden wollen.

Arsenverbindungen kannte man schon im Altertum, und auch das Element ist seit vielen Jahrhunderten bekannt. Es findet sich gediegen, meist als Begleiter der Arsenerze. Für die Gewinnung des Arsens ist der Arsenkies oder Misspickel wichtig, welcher aus Schwefelverbindungen des Eisens und Arsens besteht. Auch arsenhaltige Nickel- und Kobalterze werden auf Arsenverbindungen verarbeitet.

Wird eines dieser letztgenannten Erze, der sog. Scherbenkobalt, der in scherbenartigen, grauen Massen auf Bleierzgängen gefunden wird, unter Luftabschluss erhitzt, so bildet sich ohne vorherige Schmelzung bei etwa 200° zitronengelber, nach Knoblauch riechender Arsendampf, der sich in den kälteren Teilen des Apparates zu einem metallisch glänzenden Spiegel kondensiert. Das Arsen sublimiert also.

Wie wohl die meisten Elemente, so kommt auch das Arsen in mehreren allotropen Formen vor. Die bei gewöhnlicher Temperatur stabile Form ist eine graue, kristallinische, spröde Masse, welche Metallglanz besitzt. Beim Erhitzen schmilzt sie nicht, sondern sublimiert, wie bereits eben betont wurde. Die Dichte dieses kristallinischen Arsens beträgt 5·7 bei 15°.

An der Luft verliert es bald seinen Metallglanz, da es durch Einwirkung des Luftsauerstoffs in ein weisses Pulver übergeführt wird, in Arsentrioxyd.

Ausser dieser grauen Modifikation kennt man noch einige andere, von welchen hier nur das gelbe Arsen genannt sei. Es entsteht u. a., wenn man den Dampf des grauen Arsens schnell auf tiefe Temperaturen abkühlt. Es ist gleichfalls kristallinisch und löst sich in Schwefelkohlenstoff, im Gegensatz zu grauem Arsen. Gelbes Arsen riecht knoblauchartig, und der Geruch des Arsendampfes rührt von der Gegenwart dieser gelben Modifikation her. Das graue Arsen selbst ist geruchlos. Die gelbe Modifikation ist sehr unbeständig und wandelt sich schnell in

die graue um. Deshalb gelingt es nur dann, diese Form zu erhalten, wenn man den Arsendampf schnell abkühlt. Es wird nämlich durch die plötzliche Temperaturerniedrigung die Umwandlungsgeschwindigkeit des gelben Arsens in die graue Form schnell und dermassen herabgesetzt, dass man es teilweise unverändert erhält.

Das gelbe Arsen oxydiert sich an der Luft viel schneller als die graue Modifikation, und da es bei seiner Oxydation leuchtet, erinnert das Arsen auch in dieser Hinsicht an den weissen Phosphor. Die Dichte der gelben Modifikation ist geringer als die der grauen, und zwar bei 15° 3·89.

Von Salpetersäure wird Arsen oxydiert, unter Bildung von Säuren, die wir sogleich besprechen werden.

Aus seiner Dampfdichte hat sich das Molargewicht des Arsens zu 300 ergeben; da nun sein Atomgewicht zu 75 gefunden wurde, müssen wir schliessen, dass seine Molekel aus 4 Atomen besteht.

Man verwendet das Arsen in der Technik zur Fabrikation des Bleischrots, da schon ein geringer Arsenzusatz (etwa 0·1%) das Blei hart macht und ihm die Fähigkeit erteilt, beim Ausgiessen in Wasser Körnerform anzunehmen.

Beim Verbrennen des Arsens in Sauerstoff erhält man ein glänzendes Licht, welches unter dem Namen „indisches Feuer" zu trigonometrischen und kriegstelegraphischen Signalen benutzt wird. Früher benutzte man es als Mittel zum Töten der Fliegen (Fliegenstein). Zu diesem Zwecke wurde es als Pulver in die Fasern von Fliesspapier eingebettet und bildete nach dem Anfeuchten unter dem Einfluss des Wassers und des Luftsauerstoffs giftige Verbindungen, deren Menge ausreichte, um Fliegen zu töten.

Arsen bildet mit vielen Metallen Legierungen; sie finden jedoch keine Anwendung in der Praxis, da sie meist sehr brüchig sind.

Das Arsen kann in seinen Verbindungen zwei-, drei- oder fünfwertig auftreten. Von der ersten Gruppe nennen wir hier nur die Schwefelverbindung As_2S_2, welche in der Natur als Realgar vorkommt. Sie bildet braunrote Kristalle. Mit Kaliumnitrat vermengt und darauf angezündet, verbrennt sie unter Aussenden eines weissen, glänzenden Lichtes, welches als Weissfeuer im Gebrauch ist. Auch wird das Arsendisulfid zum Enthaaren von Fellen in der Gerberei verwendet.

Wie der Phosphor, so bildet auch das Arsen mit Wasserstoff eine Verbindung, den

Arsenwasserstoff, AsH_3;

er wurde 1775 von Scheele entdeckt.

Man kann ihn darstellen durch Übergiessen einer Arsenlegierung, z. B. Arsenzink, welches durch Zusammenschmelzen der Elemente entsteht, mit einer verdünnten Säure. Es entwickelt sich dann mit Wasserstoff vermischter Arsenwasserstoff, ein farbloses Gas von knoblauchartigem Geruch, welches furchtbar giftig ist. So kostete das Einatmen einiger Blasen dieses Gases dem Chemiker A. F. Gehlen, 1815, das Leben.

Bei 15° löst ein Raumteil Wasser fünf Raumteile Arsenwasserstoff; deshalb fängt man ihn über einer konzentrierten Kochsalzlösung auf, in welcher er weniger löslich ist.

Er lässt sich durch Schwefelsäure nicht trocknen, da sie ihn unter Abscheidung von Arsen zersetzt. Chlorcalcium dagegen lässt sich als Trockenmittel verwenden, doch ist aus sogleich zu besprechenden Gründen hier in manchen Fällen der Gebrauch von geschmolzenem Chlorcalcium unzulässig und muss statt seiner das kristallwasserhaltige Salz, $CaCl_2.6H_2O$, angewandt werden.

Auch in Berührung mit Luftsauerstoff zersetzt sich Arsenwasserstoff leicht.

Wird das Gas in einem geschlossenen Gefäss erhitzt, so spaltet es sich in seine Bestandteile. Das Arsen schlägt sich in fein verteiltem Zustande, in Form eines metallisch glänzenden, dunklen Niederschlages, eines sog. Arsenspiegels, auf der Gefässwand nieder. Findet die Zersetzung bei konstanter Temperatur statt, so nimmt ihre Geschwindigkeit stets zu. Es hat sich herausgestellt, dass das Arsen, welches sich auf der Gefässwand ablagert, in hohem Masse (katalytisch) beschleunigend auf die Zersetzung wirkt. Auch die Beschaffenheit der Gefässwand zu Beginn der Zersetzung übt einen grossen Einfluss auf die Geschwindigkeit aus. Ist sie rauh, so geht der Zerfall bedeutend schneller vor sich, als wenn sie glatt ist.

Arsenwasserstoff verbrennt mit weissem Lichte; bringt man in die Flamme einen kalten Gegenstand, z. B. eine Porzellanschale, so setzt sich ein braunschwarzer Arsenspiegel darauf ab, indem örtlich die Temperatur der Flamme so stark erniedrigt wird, dass das Arsen nicht verbrennen kann.

Da die Bildung eines Arsenspiegels beim Erhitzen von Arsenwasserstoff in der Toxikologie zum Nachweis des Arsens, bei Vergiftungsfällen usw., häufig benutzt wird, sei hier der dazu verwendete Apparat, welcher von Marsh herrührt, in der ihm von Lockemann gegebenen Form kurz beschrieben (Fig. 63, S. 385).

Zunächst sei bemerkt, dass gelöste Arsenverbindungen Arsenwasser-

stoff entwickeln, wenn man sie in verdünnte Schwefelsäure einträgt, in welcher sich Wasserstoff entwickelt, z. B. aus Zink. Man bringt den auf Arsen zu prüfenden Stoff zunächst in geeigneter Weise in Lösung und giesst diese dann in einen Zink und reine verdünnte Schwefelsäure enthaltenden kleinen Glaskolben, welcher mit einem dreifach durchbohrten Kautschukpfropfen verschlossen ist. Durch eine dieser Bohrungen geht ein Kugelrohr, welches in seinem horizontalen Teil $CaCl_2.6H_2O$ als Trockensubstanz enthält. Die zweite Bohrung wird von dem Rohre eines kleinen Hahntrichters durchsetzt. Durch die dritte Bohrung geht

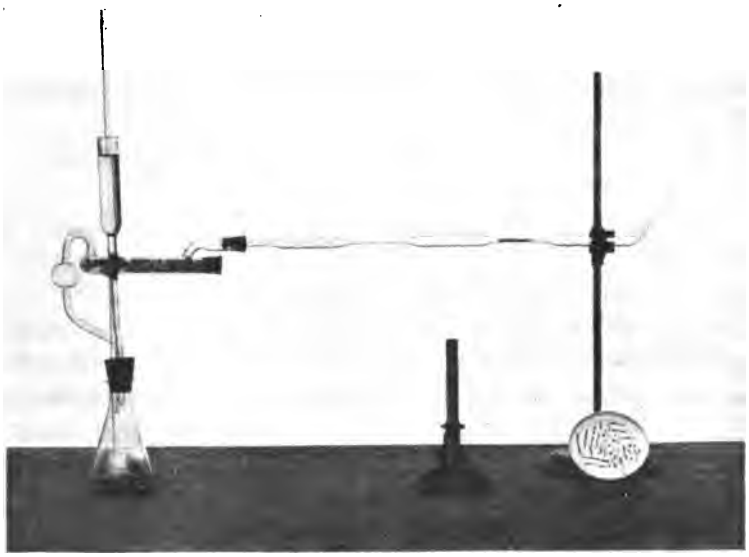


Fig. 63.

ein sog. Sicherheitsrohr, ein einfaches Glasrohr, das bis in die Flüssigkeit reicht. Sollte nämlich während des Versuchs eine Verstopfung der Gasableitungsröhre eintreten, so dass die sich im Apparate entwickelnden Gase nicht entweichen können, so drücken sie die Säure in dieses Rohr und finden dann Gelegenheit zu entweichen. An das Trockenrohr schliesst sich ein dünnes, in der aus der Figur ersichtlichen Weise ausgezogenes Rohr aus schwerschmelzbarem Glase an, das zu einer Spitze ausgezogen ist. Füllt der aus dem Zink und der Schwefelsäure entwickelte Wasserstoff den ganzen Apparat an, so lässt man durch Öffnen des Hahntrichters die zu untersuchende Flüssigkeit in den Kolben fliessen, während man mittels einer Flamme den weiten Teil des aus-

gezogenen Glasrohres erhitzt. Ist Arsen zugegen, so wird der entstandene Arsenwasserstoff an der erhitzten Stelle in Arsen und Wasserstoff zerlegt, und das Arsen setzt sich in dem verjüngten Teile, den man zweckmässig mittels eines feuchten Baumwollfadens kühlt, in Form eines Arsenspiegels ab.

Zum Nachweis des Arsens kann man auch so verfahren, dass man das ausgezogene Rohr nicht erhitzt, dagegen den Arsenwasserstoff, welcher der Spitze des Rohres entströmt, anzündet und in seine Flamme einen Tiegeldeckel aus Porzellan hält. Das Arsen setzt sich dann, wie die Figur zeigt, in schwarzen, spiegelnden Flecken auf dem Deckel ab.

Zu erwähnen ist noch, dass man als Trockenmittel $CaCl_2.6\,H_2O$ und nicht das geschmolzene Chlorid zu benutzen hat, da dieses, wohl infolge seiner porösen Beschaffenheit, die Zersetzung des Arsenwasserstoffs katalytisch beschleunigt. Das hierbei entstehende Arsen lagert sich dann in dem Trockenapparat ab, statt an der Stelle, wo man es erwartet, und hierdurch können leicht Täuschungen eintreten, besonders wenn es sich um geringe Mengen Arsen handelt.

Auch ein etwaiger Calciumoxydgehalt des geschmolzenen Calciumchlorids (S. 277) kann die Zersetzung des Gases im Trockenapparat herbeiführen und zu Täuschungen Anlass geben.

Mittels des beschriebenen Apparates hat sich u. a. nachweisen lassen, dass im menschlichen Organismus unter sonst normalen Verhältnissen stets geringe Mengen von Arsenverbindungen vorkommen. Dieser Tatsache ist natürlich bei forensisch-chemischen Untersuchungen Rechnung zu tragen.

Wie wir später erfahren werden, hat die Wasserstoffverbindung des Antimons ähnliche Eigenschaften wie der Arsenwasserstoff, und dementsprechend lässt sich in ähnlicher Weise ein „Antimonspiegel“ herstellen.

Während wir erst später auf die Unterschiede im Verhalten dieser beiden Arten von Spiegeln zurückkommen werden, sei schon jetzt bemerkt, dass der Arsenspiegel leicht von Natriumhypochloritlösung aufgelöst wird.

Wird ferner durch das Rohr in Fig. 63, nachdem sich darin ein Arsenspiegel gebildet hat, Schwefelwasserstoff geleitet, und erhitzt man das Glasrohr gleichzeitig schwach, so entsteht in der Röhre gelbes Schwefelarsen.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass beim Einleiten von Arsenwasserstoff in eine verdünnte Lösung von Silbernitrat das Silber als schwarzes Pulver ausfällt, während das Arsen als arsenige Säure in Lösung geht.

Von den Verbindungen, in welchen das Arsen als dreiwertiges Element auftritt, sind ferner das Arsentrioxyd, As_2O_3, das Trichlorid, $AsCl_3$, sowie das Trisulfid, As_2S_3, zu nennen.

Arsentrioxyd, As_2O_3,

entsteht als weisses Pulver, wenn Arsen in Luft oder Sauerstoff verbrennt. Da ihm nach der Dampfdichtebestimmung das Molargewicht 396 zukommt, die Analyse aber ergibt, dass neben 75 Gewichtsteilen Arsen darin 24 Gewichtsteile Sauerstoff vorkommen, so müsste seine Formel As_4O_6 heissen, dementsprechend wäre als Name Arsenhexoxyd zu wählen. Dennoch schreibt man die Formel als As_2O_3 und gibt der Verbindung den dieser Formel entsprechenden Namen Arsentrioxyd. Sie ist auch bekannt als weisser Arsenik oder Arsenik, als Rattengift usw.

Arsentrioxyd kann in mehreren Formen bestehen. Bei der Darstellung in der Technik, durch Rösten arsenhaltiger Erze, erhält man es als eine amorphe, durchsichtige, glasige Masse, als sog. Arsenikglas. Überlässt man es sich selbst, so wird es nach einiger Zeit undurchsichtig, porzellanartig: das Trioxyd ist dann in die kristallinische Form übergegangen, welche die stabile ist, während die glasartige Modifikation eine metastabile ist.

Die metastabile, also die glasartige Form, ist bei derselben Temperatur löslicher als die stabile, wie dies bei derartigen Verhältnissen stets der Fall ist (S. 282).

In Salzsäure ist As_2O_3 löslich; aus der heissgesättigten Lösung scheidet es sich beim Abkühlen in Kristallen ab. In Wasser dagegen löst es sich nur wenig.

Das Trioxyd lässt sich leicht reduzieren; wird es mit Kohlenstoffpulver, bzw. mit Cyankalium in einem Reagensrohr vorsichtig erhitzt, so findet Reduktion statt, und metallisches Arsen setzt sich als Spiegel auf den kalten Teilen der Röhrenwand ab.

Man verwendet das Arsentrioxyd in der Medizin in geringen Dosen, unter anderem gegen Malaria. Grössere Dosen wirken tödlich; wenn man aber mit sehr geringen Mengen anfängt und sie langsam steigert, so kann man nach einiger Zeit grössere Quantitäten vertragen.

Da der Arsenikgenuss die Ablagerung von Fett im Körper begünstigt, so wird Pferden zuweilen Arsentrioxyd verabreicht, um ihnen ein schöneres Aussehen zu geben. Ebenso scheint es, dass die sog. „Arsenikesser" grössere Anstrengungen zu vertragen imstande sind.

Auch als antiseptisches Mittel, zum Konservieren von Tierbälgen, findet Arsentrioxyd Verwendung.

Wird Arsentrioxyd in Wasser gelöst, so erhält man eine schwach sauer reagierende Lösung. Man nimmt in dieser Lösung das Vorhandensein der

arsenigen Säure, H_3AsO_3,

an, deren Anhydrid das Trioxyd ist.

Von dieser Säure kennt man nur Salze: sie werden Arsenite genannt. Beim Zusammenbringen einer wässerigen Lösung von As_2O_3 mit Kupfersulfatlösung entsteht ein grüner Niederschlag von Kupferarsenit, $CuHAsO_3$.

Andere Kupfersalze, z. B. solche von gewissen organischen Säuren, geben mit dem Trioxyd schön grüne Verbindungen, die früher zum Färben von Tapeten benutzt wurden, ihrer giftigen Eigenschaften wegen aber nie verwendet werden sollten. Mit Ferrihydroxyd bildet die arsenige Säure ein praktisch unlösliches Salz: deshalb benutzt man frisch gefälltes Ferrihydroxyd als Gegengift bei Vergiftungen mit As_2O_3.

Wird Arsen der Wirkung eines Chlorstroms ausgesetzt, so verbrennt es darin zu einer gelblichen Flüssigkeit, dem

Arsentrichlorid, $AsCl_3$,

(Arsenbutter), dessen Dichte bei 0° 2·2 ist, und welches unter Atmosphärendruck bei 130° siedet, bei — 18° erstarrt. Es wurde von Glauber 1648 entdeckt.

Wichtiger ist das

Arsentrisulfid, As_2S_3,

welches sich in der Natur in Form strahliger, goldglänzender Massen findet und daher Auripigment oder Operment genannt wird. Es wurde früher als Malerfarbe benutzt und war bereits im Altertum bekannt.

Das Verhalten des Arsentrisulfids liefert uns wieder ein interessantes Beispiel einer kolloidalen Lösung. Wird nämlich in eine wässerige Lösung von Trioxyd ohne weiteres Schwefelwasserstoff eingeleitet, so wird dieses Gas zwar aufgenommen, aber die Lösung nimmt nur eine gelbliche Farbe an und lässt keinen Niederschlag fallen. Der Gefrierpunkt dieser Lösung unterscheidet sich nicht von dem des Wassers, welches dabei als Lösungsmittel gedient hat.

Durch Zusatz von irgend einem Elektrolyten wird aus dieser Lösung As_2S_3 als gelbe Flocken gefällt, welche, schnell in Wasser gebracht, sich teilweise darin wieder auflösen. Wir finden hier also alle die Erscheinungen wieder, welche wir früher als typisch für kolloidale Lösungen kennen gelernt haben.

Das eben Mitgeteilte zeigt, dass bei der Fällung gelösten Arsens mittels Schwefelwasserstoffs der Lösung stets zuvor ein Elektrolyt zugesetzt werden muss, weil andernfalls das gebildete Arsentrisulfid kolloidal gelöst bleibt.

Wie die früher beschriebene kolloidale Platinlösung, und übrigens alle kolloidalen Lösungen, so scheidet auch die kolloidale As_2S_3-Lösung bei längerem Stehen den kolloidal gelösten Stoff (hier das gelbe Sulfid) in (praktisch) unlöslicher Form ab.

Von verdünnten Säuren, ja selbst von ziemlich konzentrierter Salzsäure, wird das (nicht kolloidale) Arsentrisulfid nicht angegriffen. Von Salpetersäure wird es zu Arsensäure, welche wir sogleich besprechen werden, und Schwefelsäure oxydiert.

In Schwefelalkalien, besonders in Alkalipolysulfiden, d. h. also in solchen Alkalisulfiden, welche freien Schwefel enthalten (vgl. S. 129), sowie in Lösungen von Carbonaten und in Ammoniak ist das Trisulfid leicht löslich, worauf wir weiter unten noch zurückkommen werden. Man benutzt diese Tatsache zur Trennung des Arsentrisulfids von anderen Sulfiden.

Arsentrisulfid wird als Malerfarbe gebraucht; in der Veterinärmedizin benutzt man es zum Entfernen von Warzen bei Pferden.

Von den Verbindungen, in welchen das Arsen als fünfwertiges Element auftritt, nennen wir an erster Stelle die

Orthoarsensäure, H_3AsO_4.

Sie entsteht, wenn Arsentrioxyd mit starken Oxydationsmitteln behandelt wird, z. B. mit Salpetersäure. Beim Eindampfen der Lösung erhält man die Arsensäure als weisse, amorphe Masse. Sie wurde 1746 von Macquer zuerst dargestellt, aber erst 1775 von Scheele richtig erkannt. Sie ist in jeder Hinsicht der Orthophosphorsäure sehr ähnlich. Eine Meta- oder Pyrosäure kennt man jedoch nicht.

Ausserdem besteht zwischen der Orthoarsensäure und der Orthophosphorsäure noch der Unterschied, dass letztere unter Wasserverlust in die Metasäure übergeht, während erstere direkt

Arsenpentoxyd, As_2O_5,

liefert. Dieses bildet ein weisses Pulver, welches beim Erhitzen unter Sauerstoffverlust in As_2O_3 übergeht.

Wird Arsenpentoxyd in Wasser gebracht, so nimmt es langsam Wasser auf und geht wieder in die Orthosäure über.

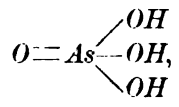
In der Technik verwendet man die Arsensäure zur Herstellung ge-

wisser organischer Farbstoffe, wobei die Tatsache zur Geltung kommt, dass sie als schwaches Oxydationsmittel wirkt.

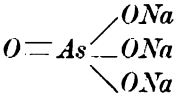
Von den Salzen der Arsensäure nennen wir hier nur das Magnesiumammoniumarseniat, $Mg(NH_4)AsO_4$, welches analog dem $Mg(NH_4)PO_4$ entsteht (S. 301) und in der Analyse zur Bestimmung der Arsensäure dient.

Es wurde vorhin bereits betont, dass Arsentrisulfid sich besonders leicht in den löslichen Polysulfiden der Alkalien löst; in den Lösungen der betreffenden Monosulfide ist die Löslichkeit geringer. Diese Tatsache erklärt sich durch das Entstehen eines neuen Ions, des AsS_4'''-Ions, welches seinen Schwefelgehalt dem Polysulfid entnimmt. In dieser Weise bildet z. B. As_2S_3, wenn man es in eine kochende Schwefelnatriumlösung einträgt, welche freien Schwefel enthält, ein in Wasser lösliches Salz von der Formel Na_3AsS_4, welches mit $7\frac{1}{2}$ Molekeln Kristallwasser kristallisiert.

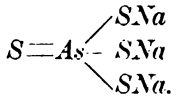
Schreiben wir die Strukturformel der Orthoarsensäure, in Analogie mit der der Orthophosphorsäure, in die Form:



so wird die Zusammensetzung des normalen Natriumsalzes durch:



wiedergegeben. Wird nun hierin, ähnlich wie bei der Kohlensäure, welche dadurch Sulfokohlensäure bildet (S. 223), der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt, so erhalten wir die Strukturformel des genannten Salzes Na_3AsS_4:



Das Ion AsS_4''', welches sich beim Lösen dieses Salzes in Wasser bildet, nennt man Sulfarseniation; es entspricht dem Anion der Orthoarsensäure, AsO_4''', wenn darin der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt wird.

Die Arsensulfosäure selbst ist nicht bekannt. Wird das Natriumsulfarseniat mit einer Säure behandelt, so bildet sich allerdings zuerst die Sulfarsensäure, diese zerfällt jedoch gleich in As_2S_5, Arsenpentasulfid, und Schwefelwasserstoff.

Das Arsenpentasulfid ist eine zitronengelbe, in Wasser (praktisch) unlösliche Verbindung, welche leicht in Arsentrisulfid und Schwefel zerfällt.

Basilius Valentinus, welcher im 15. Jahrhundert lebte, beschrieb als Erster das

Wismut ($Bi = 208{\cdot}5$),

welches in seinem chemischen Verhalten in mancher Hinsicht an das Arsen, sowie an das später zu besprechende Antimon erinnert, indessen auch manche Ähnlichkeit mit dem Kupfer, sowie mit den ihm nahestehenden Metallen zeigt.

In der Natur findet es sich im gediegenen Zustande. Es ist ein rötlichweisses, glänzendes Metall, welches mässig hart und spröde ist, so dass es beim Hämmern zerbröckelt. Seine Dichte bei 15° ist 9·8; in reinem Zustande schmilzt es bei 269°, und es lässt sich in Porzellangefässen bei hoher Temperatur destillieren. An der Luft oder in Berührung mit Wasser verändert es sich nicht; verdünnte Säuren greifen es nicht an. Wirken aber der Luftsauerstoff und eine Säure gleichzeitig auf Wismut ein, so oxydiert sich das Metall, und das gebildete Oxyd löst sich in der Säure, unter Bildung des betreffenden Salzes. Salpetersäure verwandelt es unter Stickoxydentwicklung in Wismutnitrat.

Das Wismut, das auch kolloidale Lösungen zu bilden imstande ist, liefert mit verschiedenen anderen Metallen sehr leicht schmelzbare Legierungen, deren Namen, Zusammensetzung und Schmelzpunkt in nachstehender Tabelle zusammengefasst sind. Die Zahlen in Klammern hinter, bzw. unter den Namen der Metalle geben die Schmelztemperatur des betreffenden reinen Metalles an.

Legierungen	Wismut (269) Teile	Blei (326) Teile	Zinn (231) Teile	Kadmium (321) Teile	Schmelzpunkt
Schnellot	1	1	1	—	130°
Rosesche Legierung	2	1	1	—	94°
Woodsche Legierung	8	4	2	2	70°
Lipowitzsche Legierung	15	8	4	3	60°

Die letzten drei Legierungen schmelzen also bereits, wenn man sie in kochendes Wasser bringt.

Dem allgemeinen Verhalten von Lösungen entsprechend, liegt also auch der Schmelzpunkt einer Legierung tiefer als der ihrer Bestandteile (S. 236).

Man benutzt diese Legierungen zum Vervielfältigen von Holzschnitten,

sowie zu Sicherungen in elektrischen Leitungen, d. h. man schaltet in den elektrischen Stromkreis Drähte aus der betreffenden Legierung ein, welche durchschmelzen, sobald ein zu starker Strom durch die Leitung fliesst.

Das Wismut ist dreiwertig und liefert in wässerigen Lösungen dreiwertige Ionen. Das

Wismutoxyd, Bi_2O_3,

bildet sich als gelbes Pulver beim Erhitzen des Wismuthydroxyds, $Bi(OH)_3$. Letzteres entsteht als weisser Niederschlag, wenn Lösungen von Wismutsalzen mit überschüssiger Base behandelt werden.

Das Wismuthydroxyd hat so wenig ausgesprochene basische Eigenschaften, dass alle gelösten Wismutsalze starke Hydrolyse zeigen, und da sich die hierbei bildenden basischen Salze in Wasser (praktisch) nicht lösen, werden die Wismutsalze beim Verdünnen mit Wasser gefällt. In Säuren löst sich der gebildete Niederschlag jedoch auf.

Da nur das basische

Wismutnitrat, $Bi(OH)_2.NO_3$,

Anwendung findet, und zwar in der Medizin als Bismutum subnitricum bei Darmleiden, und ferner auch als weisse Schminke (Blanc de fard), so sei nur dieses Salz hier erwähnt. Es entsteht, wenn man Wismut in überschüssiger Salpetersäure löst und die saure Lösung in viel Wasser ausgiesst. Es bildet ein weisses, kristallinisches Pulver. Die bei der Einwirkung des Wassers nach der Formel:

$$Bi(NO_3)_3 + 2\,H_2O = Bi(OH)_2NO_3 + 2\,HNO_3$$

entstehende freie Salpetersäure hält einen Teil des $Bi(NO_3)_3$ in Lösung, und diese ist farblos, da Wismutionen, sowie NO_3'-Ionen keine Farbe besitzen.

Achtundzwanzigste Vorlesung.

Wie das Wismut, so wurde auch das

Antimon ($Sb = 120{\cdot}2$)

oder Stibium zuerst von Basilius Valentinus (15. Jahrh.) beschrieben.

In manchen Eigenschaften erinnert dieses Metall an Wismut, in anderen an den Phosphor und das Arsen. Viele seiner Verbindungen waren schon im Altertum bekannt.

Das wichtigste Erz, aus welchem man das Antimon jetzt gewinnt, ist seine Schwefelverbindung, der Antimonglanz. Man schmilzt ihn und trennt ihn mechanisch von den auf der Schmelze schwimmenden Verunreinigungen. Sodann gibt man Eisen zur geschmolzenen Masse, und dieses verbindet sich mit dem Schwefel, wobei das Antimon frei wird. Auch durch Elektrolyse gewisser Antimonsalzlösungen lässt sich das Metall darstellen.

Antimon ist ein grauweisses, sprödes Metall, das sich leicht pulvern lässt.

Seine Dichte ist bei 15° 6·6; es schmilzt bei 630° und ist bei hoher Temperatur flüchtig; in Porzellangefässen hat man es destillieren können.

In der Spannungsreihe steht das Antimon neben dem Wismut: verdünnte Säuren zersetzt es also nicht. Ist es aber gleichzeitig auch der Wirkung der Luft ausgesetzt, so findet Oxydation statt, und das gebildete Oxyd löst sich, wie beim Wismut, in der Säure auf, unter Bildung des betreffenden Salzes. Das Metall bleibt an feuchter Luft unverändert, wenn es in grossen Stücken vorliegt; in fein verteiltem Zustande aber oxydiert es sich mit grosser Geschwindigkeit und bedeckt sich dabei mit weissem Oxyd.

Geschmolzenes Antimon, aus mässiger Höhe auf einen Bogen Papier ausgegossen, dessen Ränder umgebogen sind, zerteilt sich in viele kleine, lebhaft hin- und herfahrende, mit lebhaftem Glanze verbrennende Kügelchen, welche das Papier stellenweise bräunen und so ihre Spur darauf zurücklassen.

Auch das Antimon kennt man in mehreren allotropen Formen.

Die zweite, das gelbe Antimon, entsteht, wenn man in die bei tiefer Temperatur (— 90°) flüssige Wasserstoffverbindung dieses Elements, in Antimonwasserstoff, SbH_3, den wir sogleich näher kennen lernen werden, Luft oder Sauerstoff einleitet:

$$4\,SbH_3 + 3O_2 = 4\,Sb + 6\,H_2O.$$

Das abgeschiedene gelbe Antimon geht aber bereits bei — 50° mit grosser Geschwindigkeit wieder in das gewöhnliche Antimon über, welches in Stücken grauweiss, in feinverteiltem Zustande dagegen schwarz aussieht. Das gelbe Antimon ist, im Gegensatz zu dem gewöhnlichen Antimon, in Schwefelkohlenstoff löslich. Es scheint, wie dies auch mit einer dritten allotropen Form, welche sich bei der Elektrolyse gewisser Antimonsalzlösungen bildet, der Fall ist, zum gewöhnlichen Antimon in derselben Beziehung zu stehen, wie der weisse Phosphor zum roten, d. h. es setzt sich bei allen Temperaturen in das gewöhnliche (grauweisse) Antimon um, so dass man hier wie dort einem Falle von Monotropie (S. 177) gegenübersteht.

Während sich das Antimon selbst nicht verarbeiten lässt, und zwar infolge seiner Sprödigkeit, sind mehrere seiner Legierungen im täglichen Gebrauch; so kennen wir ja schon das Letternmetall (S. 347), welches zur Herstellung der Buchdrucklettern verwendet wird.

Antimon kann drei- oder fünfwertig auftreten; die Salze des dreiwertigen Antimons, welche sich von der Base $Sb(OH)_3$ ableiten lassen, erfahren starke Hydrolyse, wenn man sie in Wasser löst, und demzufolge kennt man die Eigenschaften dieses Ions nicht genau. So viel ist aber sicher, dass es giftig ist und, in geringen Mengen dem Organismus zugeführt, Erbrechen erregt.

Die Ähnlichkeit des Antimons mit dem Phosphor zeigt sich unter anderem in der Tatsache, dass es gleichfalls eine Wasserstoffverbindung zu bilden imstande ist. Wird ein Gemisch aus Antimon und Magnesium (67 Gewichtsteile Magnesium, 33 Gewichtsteile Antimon) in einem eisernen „Schiffchen“ (Fig. 64) unter Durchleiten von Wasserstoff in einem Glasrohr erhitzt, so entsteht eine Legierung, welche beim Übergiessen mit kalter verdünnter Salzsäure ein Gemisch von Wasserstoff und

Antimonwasserstoff, SbH_3,

liefert. Dieses Gas wurde 1837 gleichzeitig von Lewis Thompson und Pfaff entdeckt. Durch aufeinander folgendes Waschen mit Wasser, Trocknen mit Chlorcalcium und einer langen Schicht Phosphorpentoxyd, Kondensation mit Hilfe verflüssigter Luft und Wiederverdampfen des hierbei verflüssigten Antimonwasserstoffs, erhält man den letzteren voll-

ständig rein. Sein Schmelzpunkt liegt bei — 88°, sein Siedepunkt bei 760 mm bei — 17°. Verflüssigt bildet er eine wasserhelle Flüssigkeit; er besitzt einen dumpfigen, schwach an Schwefelwasserstoff erinnernden Geruch, ganz verschieden von dem des Phosphorwasserstoffs oder dem des Arsenwasserstoffs.

Das Gas ist äusserst giftig: kleinere Tiere, wie Mäuse, sterben bald, wenn die Atmungsluft nur $^1/_{100}$ Volumenprozent davon enthält. Unvorsichtiges Einatmen des Gases erzeugt beim Menschen Schwindel, Übelkeit und Kopfschmerzen. Da der Antimonwasserstoff eine endotherme Verbindung ist, so darf es nicht Wunder nehmen, dass er leicht, unter gewissen Verhältnissen selbst explosionsartig, in seine Bestandteile zerfallen kann. Schon bei gewöhnlicher Temperatur findet eine merkliche Zersetzung statt, deren Geschwindigkeit, wie immer, mit steigender Temperatur zunimmt.

Fig. 64.

Lässt man die Zersetzung in einem geschlossenen Gefäss und bei konstanter Temperatur vor sich gehen, so wirkt, ganz analog wie beim Arsenwasserstoff, das auf der Gefässwand in fein verteiltem Zustande abgeschiedene metallische Antimon als positiver Katalysator. Auch die Beschaffenheit der Gefässwand übt hier wie beim Arsenwasserstoff einen Einfluss aus, und zwar in demselben Sinne, wie dort bereits beschrieben wurde (S. 384).

Das abgeschiedene Antimon bildet auf der Gefässwand einen schwarzen, spiegelnden Überzug, einen „Antimonspiegel". Man benutzt diese Erscheinung, um das Vorhandensein von Antimon qualitativ nachzuweisen.

Hierbei verwendet man wieder den Marshschen Apparat in der früher (S. 385) beschriebenen Weise. Der Antimonspiegel ist in Natriumhypochloritlösung nicht so leicht löslich wie der Arsenspiegel. Leitet man Schwefelwasserstoff über den Antimonspiegel, so bildet sich orangerotes Antimontrisulfid, Sb_2S_3.

Wird Antimonwasserstoff in eine Silbernitratlösung geleitet, so bildet sich nicht metallisches Silber, wie dies der Fall ist, wenn AsH_3 mit verdünnter Silbernitratlösung in Berührung kommt, sondern eine Legierung von Antimon mit Silber. Während sich nach dem Einleiten von Arsenwasserstoff das Arsen als arsenige Säure in der Lösung gelöst befindet, lässt sich bei der Antimonwasserstoffreaktion kein Antimon in der Flüssigkeit nachweisen.

Ein fernerer Unterschied zwischen dem Antimon- und dem Arsenspiegel besteht noch in der grösseren Flüchtigkeit des letzteren beim Erhitzen.

Wird ein Salz des dreiwertigen Antimons in Wasser gebracht, so entsteht durch Hydrolyse $Sb(OH)_3$ als weisser Niederschlag. Unter Wasserverlust geht derselbe leicht in ein anderes, gleichfalls weisses Pulver über, in

Antimontrioxyd, Sb_2O_3.

In verdünnten Säuren löst sich dieses Oxyd auf, ebenso in Baselösungen. Im letzteren Fall wird der Wasserstoff des Hydroxyds von dem Metall der Base ersetzt, ähnlich wie beim $Al(OH)_3$, mit anderen Worten: das $Sb(OH)_3$ kann ebenso wie das $Al(OH)_3$ als schwache Säure wirken.

Auch kennt man Salze, welche von der Verbindung $SbO(OH)$ abgeleitet sind, wie z. B. $SbO(OK)$, das Kaliumantimonit, welches in wässeriger Lösung die Ionen $K^{\cdot}$ und $(SbO_2)'$ liefert. Die einwertige Gruppe SbO trägt den Namen Antimonyl; man findet sie in vielen Antimonverbindungen wieder.

Antimontrichlorid, $SbCl_3$,

auch Antimonchlorür genannt, lehrte Basilius Valentinus (15. Jahrh.) bereiten.

In bequemer Weise lässt es sich in dem in Fig. 65 abgebildeten Apparate darstellen.

Man verbindet eine Chlorbombe mittels eines biegsamen Bleirohres (vgl. S. 181) mit dem eigentlichen Apparate, dessen Einrichtung sich ohne weiteres aus der Figur ersehen lässt. In das lange, schräg nach oben gebogene Rohr aus schwerschmelzbarem Glase gibt man kleine Stücke metallischen Antimons und leitet dann einen Chlorstrom darüber. Das Gas verbindet sich unter Glüherscheinung mit dem Metall. Sorgt man dafür, dass letzteres in grossem Überschuss vorhanden ist, so entsteht hauptsächlich $SbCl_3$, welches bei der hohen Temperatur der Reaktionsmasse geschmolzen bleibt und in den Kolben abfliesst. Sollte durch eine

zu starke Chlorzufuhr auch das später zu beschreibende $SbCl_5$ gleichzeitig entstehen, so genügt es, dem sich in dem Kolben angesammelten Gemisch etwas Antimon (in Pulverform) zuzusetzen und es zu erwärmen, um das vorhandene Pentachlorid in Trichlorid umzusetzen.

Auch beim Erhitzen von Schwefelantimon mit konzentrierter Salzsäure entsteht Antimonchlorür, unter Schwefelwasserstoffentwicklung.

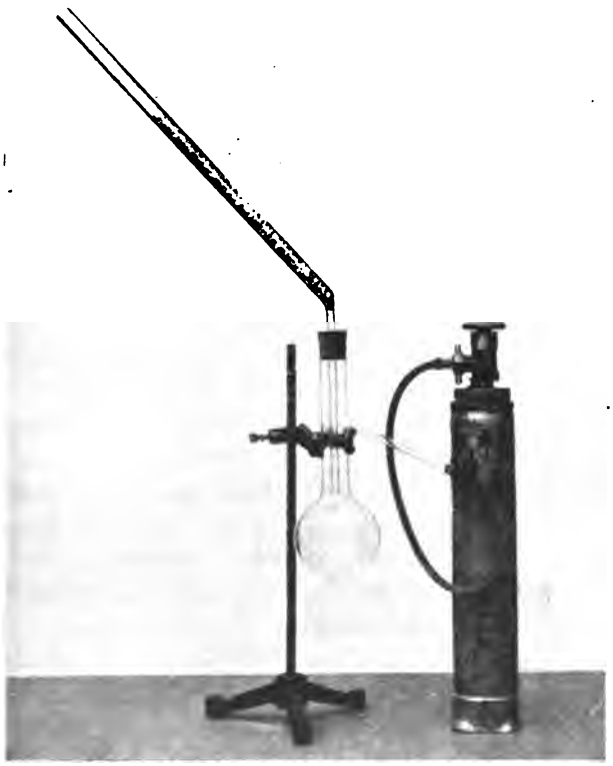


Fig. 65.

Das Antimontrichlorid bildet eine weisse, kristallinische, halbfeste Masse (Antimonbutter), welche bei 72° schmilzt und unter Atmosphärendruck bei 223° siedet. Wird es mit Wasser in Berührung gebracht, so scheiden sich schwere, dicke, weisse Oxychloride ab, deren Zusammensetzung sich mit zunehmendem Wasserzusatz ändert. So ist z. B. ein Oxychlorid von der Formel $Sb_4O_5Cl_2$ bekannt, das sich mit viel Wasser zu Sb_2O_3 und HCl umsetzt. Ein Oxychlorid, das schon dem Basilius Valentinus bekannt war, wurde gegen Ende des 16. Jahr-

hunderts von dem veronesischen Arzte Vittorio Algarotto zuerst als Arzneimittel empfohlen und heisst nach ihm noch heute Algarotpulver.

In Salzsäure löst sich Antimontrichlorid leicht, unter Bildung einer komplexen Säure.

Dass sich das

Antimontrisulfid, Sb_2S_3,

in der Natur vorfindet, wurde oben schon mitgeteilt. Es ist ein grauer, kristallinischer Stoff, welcher metallisches Aussehen besitzt. Beim Erhitzen schmilzt es; hat die Luft dabei Zutritt, so geht es in Antimonoxyd über, während der Schwefel verbrennt. Es dient als „Antimonium crudum" zur Herstellung vieler Antimonverbindungen.

Wird in eine Lösung des dreiwertigen Antimons Schwefelwasserstoff geleitet, so setzt sich daraus das Trisulfid als gelbroter, nicht kristallinischer Niederschlag ab, welcher indes beim Erhitzen in die graue, kristallinische Form übergeht.

Wird umgekehrt graues Schwefelantimon geschmolzen und dann schnell abgekühlt, so geht es in die gelbrote Form über, was besonders deutlich zutage tritt, wenn man die abgekühlte Schmelze pulverisiert. Die nicht kristallisierte Form ist also unbeständiger wie die kristallinische; bei gewöhnlicher Temperatur ist die Geschwindigkeit der Umwandlung in die kristallinische Form indessen so gering, dass man den Eindruck erhält, dass sie gar nicht stattfindet.

In verdünnten Säuren löst sich Sb_2S_3 (praktisch) nicht auf, wohl aber in konzentrierter Salzsäure, wie wir bereits bei der Darstellung des $SbCl_3$ mitgeteilt haben. Soll daher das Sb_2S_3 aus Antimonlösungen durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, so ist darauf zu achten, dass die Lösung in bezug auf Salzsäure verdünnt ist.

In den Schwefelalkalien, besonders wenn man dieselben durch Kochen mit Schwefel (S. 129) in Polysulfide übergeführt hat, löst sich Sb_2S_3 leicht. Es bildet sich dann eine Verbindung des fünfwertigen Antimons, die wir sogleich besprechen werden.

Das Trisulfid ist in der Medizin, sowie in der Veterinärpraxis in Gebrauch. Auch benutzt man es in der Feuerwerkerei zur Herstellung von Feuerwerkssätzen.

Eine von Sb_2S_3 abzuleitende sauerstoffhaltige Verbindung (Sb_2S_2O, Antimonoxysulfid) wird zum Färben der roten vulkanisierten Gummiwaren verwendet und trägt den Namen Antimonzinnober.

Es wurde schon darauf hingewiesen, dass die Salze des dreiwertigen Antimons sämtlich in hohem Masse der Hydrolyse unterliegen, wenn man sie in Wasser bringt. Es erhebt sich nun die Frage, ob sich denn

überhaupt keine wässerigen Lösungen von Antimonsalzen herstellen lassen. Die Antwort lautet, dass dieses wohl möglich ist, sobald man das Antimon in eine komplexe Verbindung überführt. Als solche nennen wir hier nur die Verbindungen, welche sich bilden, wenn man $Sb(OH)_3$ in Weinsäure auflöst. Die in dieser Weise entstehenden organischen komplexen Salze lassen sich in Wasser lösen, ohne dass dabei Hydrolyse eintritt. Auch das saure Kaliumsalz der Weinsäure, der Weinstein, gibt mit $Sb(OH)_3$ ein komplexes Salz, den als Brechmittel verwendeten Brechweinstein (Kaliumantimonyltartrat), der sich gleichfalls in der beschriebenen Weise verhält, wenn man ihn in Wasser löst.

Von den Verbindungen des fünfwertigen Antimons nennen wir in erster Linie das

Antimonpentachlorid, $SbCl_5$,

welches durch Oxydation aus dem Trichlorid erhalten wird. Zu diesem Zwecke leitet man z. B. Chlor durch geschmolzenes Trichlorid. $SbCl_5$ bildet eine an feuchter Luft rauchende Flüssigkeit, deren Dichte bei 15° 2·3 beträgt; sie erstarrt bei —6° und siedet unter 68 mm Druck bei 103°. Beim Sieden zersetzt sie sich unter Chlorverlust teilweise und hinterlässt einen Rückstand von Trichlorid.

Kommt Antimonpentachlorid mit sehr wenig Wasser in Berührung, so löst es sich darin. Giesst man es dagegen in eine grosse Menge Wasser, so tritt Hydrolyse ein, und es wird ein weisses Pulver abgeschieden, das die Zusammensetzung H_8SbO_4 hat, und welchem man, in Analogie mit der Orthophosphorsäure, den Namen

Orthoantimonsäure

gegeben hat. Diese Säure bildet sich gleichfalls, wenn Antimon mit Salpetersäure behandelt wird. Beim Erhitzen geht sie unter Wasserverlust in ein gelbweisses Pulver über, das Antimonpentoxyd, Sb_2O_5, welches beim Erhitzen eine dunklere Farbe annimmt.

In Kalilauge löst sich die Orthosäure leicht auf; mit Natronlauge bildet sie ein (praktisch) unlösliches Salz, $Na_2H_2Sb_2O_7$, das saure Natriumsalz der Pyroantimonsäure. Das saure Kaliumsalz dieser Säure, welches sich in Wasser löst, wird als Reagens auf Natriumionen benutzt. Setzt man es zu einer natriumionhaltigen Lösung, so wird (praktisch) unlösliches $Na_2H_2Sb_2O_7$ als weisses Pulver gefällt. Bei dem

Antimonpentasulfid, Sb_2S_5,

und einigen damit zusammenhängenden Verbindungen müssen wir, ihrer analytischen Wichtigkeit wegen, etwas länger verweilen.

Das Trisulfid ist, wie bereits früher mitgeteilt wurde, in den Polysulfiden der Alkalien leicht löslich. Die Ursache liegt, wie beim Arsentrisulfid, in der Bildung leichtlöslicher Salze, welche dem Na_3AsS_4 analog zusammengesetzt sind. Das beim Arsen Gesagte lässt sich denn auch, mutatis mutandis, wörtlich wiederholen.

Durch Auflösen von Sb_2S_3 in gelbem Schwefelnatrium, das ist Schwefelnatrium, welches freien Schwefel enthält, entsteht ein in Wasser leichtlösliches Salz, $Na_3SbS_4 . 9H_2O$, das sog. Schlippesche Salz, Natriumsulfantimoniat. Dieses Salz wird, analog dem Natriumsulfarseniat, von Säuren zersetzt und bildet dann u. a. Sb_2S_5, Antimonpentasulfid, ein orangegelbes Pulver, welches leicht in Antimontrisulfid und freien Schwefel zerfällt. Es ist unter dem Namen Goldschwefel in der Medizin im Gebrauch, u. a. als Brechmittel.

Schon im Altertum kannte man das

Zinn ($Sn = 119{\cdot}0$),

welches zwar nicht gediegen, wohl aber in Form verschiedener Erze in der Natur vorkommt.

Zur Gewinnung dieses Metalls verwendet man hauptsächlich sein Oxyd, welches als Mineral den Namen Zinnstein oder Kassiterit führt.

Fig 66.

Durch Reduktion mittels Kohle lässt sich hieraus das Metall gewinnen, welches in grösseren Mengen, u. a. von Banka und Biliton aus, in Blöcke von der in Fig. 66 abgebildeten Form gegossen (sog. „Schiffchen"), in den Handel gelangt.

Das Zinn ist in drei allotropen Zuständen bekannt. Das allgemein bekannte Zinn ist silberweiss; seine Dichte ist bei 15° 7·28.

Es schmilzt bei 232° und erstarrt beim Abkühlen kristallinisch. Infolge ihrer kristallinischen Struktur geben Zinnstäbe, wie das Kadmium (S. 306), beim Biegen einen eigentümlichen Laut von sich, welchen man mit dem Namen „Zinngeschrei" bezeichnet, und der daher rührt, dass die Kristalle beim Biegen zueinander verschoben, bzw. zerbrochen wer-

den. Durch Walzen kommt die Kristallstruktur völlig zum Verschwinden: man kann Zinn zu sehr dünnen Folien auswalzen, welche als Stanniol zur Umhüllung von Nahrungs- und Genussmitteln, welche nicht austrocknen sollen (wie Schokolade, Käse usw.), im Gebrauch sind.

An der Luft oder im Wasser verändert sich das Zinn bei gewöhnlicher Temperatur nicht, und auch die kombinierte Wirkung dieser Agenzien hat keinen Einfluss auf das Metall. In neuerer Zeit ist allerdings gefunden worden, dass es nach längerer Zeit doch etwas angegriffen wird und in Form von Verbindungen in Lösung geht. Hierauf ist zu achten, wenn das Metall als Schutz der Innenseite von Wasserleitungsröhren, bzw. zur Bekleidung von Destillationsapparaten, welche sehr reines Wasser liefern sollen (S. 5 u. 347), zur Verwendung kommt.

Bei höherer Temperatur findet die Oxydation des Zinns, bei der es in Zinndioxyd übergeht, mit ziemlich grosser Geschwindigkeit statt. Verdünnte Säuren greifen Zinn nur wenig an; in der Spannungsreihe steht es zwischen Eisen und Blei. Konzentrierte Salzsäure löst es unter Wasserstoffentwicklung auf, während es von Salpetersäure zu dem (praktisch) unlöslichen Dioxyd oxydiert wird.

Eine zweite allotrope Modifikation des Zinns, welche wegen ihrer grauen Farbe „graues Zinn" genannt wird, entsteht allmählich aus der soeben beschriebenen, wenn diese unterhalb 20° abgekühlt wird.

Da ihre Dichte bei 15° nur etwa 5·8 ist (1 g derselben nimmt also $\frac{1}{5{\cdot}8}$ ccm ein), während die Dichte der silberweissen Form 7·28 beträgt (1 g dieser Form nimmt demnach ein Volumen von $\frac{1}{7{\cdot}28}$ ccm ein), findet der Übergang der weissen Modifikation in die graue unter beträchtlicher Volumenzunahme statt. Infolgedessen wird ein Block Zinn, welcher diese Umwandlung erleidet, an seiner Oberfläche zerrissen: es bilden sich grosse, warzenähnliche Anschwellungen (Fig. 67, S. 402), die bei fortschreitender Umwandlung zu einer vollkommenen Desaggregation des Metalls führen. Dasselbe zerfällt dann zu einem feinen, grauen Pulver. Diese Erscheinung hat den Namen „Zinnpest" erhalten. Es handelt sich hier um einen dem Übergang des rhombischen Schwefels in monoklinen vollkommen analogen Vorgang. Wird die graue Form nämlich oberhalb 20° erwärmt, so geht sie wieder in die weisse über. Wir stehen also hier, wie beim Schwefel, einer enantiotropen Umwandlung gegenüber. Gerade so wie sich unter bestimmten Verhältnissen (S. 119) der monokline Schwefel unterhalb 95° abkühlen lässt, ohne in die (dann stabile) rhombische Form überzugehen, wie es also möglich ist, den monoklinen Schwefel unterhalb seiner Umwandlungstemperatur im metastabilen Zustand zu

erhalten, so können wir auch das weisse Zinn unter seine Umwandlungstemperatur (20°) abkühlen, ohne dass es in die graue Form übergeht; mit anderen Worten also: wir können das weisse Zinn unterhalb 20° als metastabiles Gebilde erhalten. Demnach besteht unser ganzer Zinnvorrat, ausser an warmen Tagen, wenn die Temperatur 20° übersteigt, im metastabilen Zustande. Die Erscheinung, dass Zinngegenstände mit der Zeit zu Pulver zerfallen, wie sie an Orgelpfeifen, Tischgeräten usw., welche aus Zinn gegossen sind, häufig beobachtet wurde, ist auf den hier beschriebenen Vorgang zurückzuführen.

Eine dritte Modifikation des Zinns ist das rhombische Zinn, welches sich bildet, wenn geschmolzenes Zinn langsam abgekühlt wird, doch wollen wir hierauf nicht weiter eingehen.

Fig. 67.

Das Zinn ist zu weich, um als solches verarbeitet zu werden, jedoch bildet es zahlreiche Legierungen, von denen viele technische Verwendung finden. So benutzt man das sog. Britanniametall (Zinn-Antimon) zur Herstellung von Geschirr. Eine Legierung von gleichen Teilen Zinn und Blei bildet das sog. Weichlot, welches beim Löten Verwendung findet. Die wichtigsten Zinnlegierungen aber bilden die Bronzen (Kupfer und Zinn), deren wir schon einige kennen gelernt haben (S. 353). Das Zinnamalgam wurde früher zur Belegung von Spiegeln verwendet, doch gebraucht man jetzt vielfach statt seiner metallisches Silber (S. 379).

Reines Zinn wird ausser zur Herstellung von Kunstgegenständen (Kayserzinn, welches nur etwas Kupfer enthält) in grossem Massstabe zur Fabrikation von Weissblech benutzt; dieses besteht aus Eisenblech, welches durch Eintauchen in geschmolzenes Zinn mit einer Schicht Zinn überzogen wurde.

Die Weissblechabfälle, welche von Konservenbüchsen und anderen Gegenständen herrühren, werden später wieder auf elektrolytischem Wege auf Zinn verarbeitet.

Auch bei der Herstellung von Stecknadeln, welche gleichfalls verzinnt werden, sowie bei der Fabrikation von Flaschenkapseln verarbeitet man beträchtliche Mengen reinen Zinns.

In der organischen Chemie wird Zinn häufig als Reduktionsmittel benutzt. In der Medizin kommt es als Heilmittel zur Verwendung.

In seinen Verbindungen kann das Zinn zwei-, bzw. vierwertig sein und bildet dann die sog. Stanno-, bzw. Stanniverbindungen. Die Stannoverbindungen liefern beim Lösen in Wasser zweiwertige, giftige Stannoionen, welche farblos sind. Ob auch Stanniionen bestehen, ist zweifelhaft.

Stannohydroxyd, $Sn(OH)_2$,

entsteht als weisser Niederschlag, wenn Stannoionen und Hydroxylionen zusammentreffen.

Während dieser Niederschlag in Ammoniak nicht löslich ist, löst er sich leicht in Natrium- oder Kaliumhydroxyd. Diese Erscheinung lässt sich dadurch erklären, dass das $Sn(OH)_2$, wie das Aluminium- und das Zinkhydroxyd, auch als schwache Säure wirken kann, d. h. also, dass sich sein Wasserstoff durch Metalle ersetzen lässt. Die sich in dieser Weise bildenden Salze, die Stannite, sind aber unbeständig und gehen beim Erwärmen schnell in Salze des vierwertigen Zinns über, in Stannate, wobei dann gleichzeitig metallisches Zinn abgespalten wird. So erhält man z. B. aus Natriumstannit, Na_2SnO_2, das Salz Natriumstannat, Na_2SnO_3, nach der Gleichung:

$$2\,Na_2SnO_2 + H_2O = Na_2SnO_3 + Sn + 2\,NaOH.$$

Aus der Stannohydroxydlösung setzt sich bei gewöhnlicher Temperatur nach längerem Stehen schwarzes Zinnoxydul, SnO, ab.

Die wichtigste Stannoverbindung ist das

Stannochlorid, $SnCl_2$,

oder Zinnchlorür, welches entsteht, wenn metallisches Zinn in konzentrierter Salzsäure gelöst wird.

Das Zinnchlorür ist ein weisses, in Wasser lösliches Salz, welches bei gewöhnlicher Temperatur mit zwei Molekeln Kristallwasser kristallisiert. Da es sich, wie alle Stannoverbindungen, bereits an der Luft leicht oxydiert, wobei sich schwerlösliche Oxydationsprodukte bilden, löst es sich in Wasser nicht klar auf. In der Technik ist es als Zinn-

salz bekannt und wird in der Färberei als Beizmittel (S. 296), sowie als Reduktionsmittel bei der Herstellung gewisser organischer Verbindungen benutzt.

Die letztgenannte Anwendungsart beruht auf der Tatsache, dass die Stannoverbindungen, wie bereits eben erwähnt wurde, leicht in Stanniverbindungen übergehen.

Dass die Stannoverbindungen starke Reduktionsmittel sind, zeigt sich weiter, wenn man sie in die Lösungen der Salze edler Metalle bringt, z. B. Silber- oder Goldsalzlösungen: diese Metalle werden abgeschieden, unter gleichzeitiger Bildung von Stanniverbindungen. Man benutzt diese Erscheinung auch in der qualitativen Analyse, u. a. zum Nachweis des Quecksilbers:

$$HgCl_2 + SnCl_2 = SnCl_4 + Hg.$$

Bei dieser Reaktion wird zuerst Kalomel gebildet, aber dieses wird, wenn überschüssiges Stannosalz zugegen ist, weiter reduziert zu fein verteiltem, schwarzem Quecksilber.

Umgekehrt lassen sich natürlich Stannoionen durch Zusatz von $HgCl_2$ nachweisen.

Sollen Stannosalzlösungen vor der Einwirkung des Luftsauerstoffs geschützt werden, so setzt man ihnen in saurer Lösung metallisches Zinn zu, und dieses reduziert dann eventuell gebildete Stanniverbindungen.

Leitet man Schwefelwasserstoff in die Lösung eines Stannosalzes, so entsteht ein braunschwarzer Niederschlag von

Stannosulfid, SnS.

In verdünnten Säuren ist diese Verbindung, welche auch Zinnsulfür genannt wird, nicht löslich, konzentrierte Salzsäure dagegen löst sie unter Schwefelwasserstoffentwicklung.

Das Verhalten dieses Stoffes gegen Schwefelalkalien entspricht dem des Arsens und des Antimons. Von Alkalipolysulfiden wird er leicht gelöst. Die dabei entstehende Verbindung ist eine Stanniverbindung; verdünnte Säuren fällen nämlich aus der entstandenen Lösung nicht mehr schwarzbraunes SnS, sondern gelbes Zinnsulfid, SnS_2, welches wir sogleich näher kennen lernen werden.

Von den Stanniverbindungen sei zuerst erwähnt das

Stannihydroxyd, $Sn(OH)_4$,

welches als weisser, gallertartiger Niederschlag entsteht, wenn eine Stannisalzlösung mit einer löslichen Base behandelt wird. In über-

schüssiger Kali- oder Natronlösung löst es sich leicht auf. Dabei entstehen Verbindungen, welche man als Salze der Zinnsäure, H_2SnO_3, betrachten kann, und welchen die Formeln K_2SnO_3 bzw. Na_2SnO_3, Kalium-, bzw. Natriumstannat, zukommen.

In wässeriger Lösung sind die Stannate, dem schwach basischen Charakter des Hydroxyds entsprechend, hydrolytisch gespalten. Bei Zusatz verdünnter Säuren scheidet sich die weisse Zinnsäure als gallertartiger Niederschlag ab.

Das Natriumstannat, welches bei gewöhnlicher Temperatur mit drei Molekeln Kristallwasser kristallisiert, sowie auch andere Stannate, finden in der Färberei als Beizmittel Anwendung. Die aus ihren Lösungen fein zerteilt ausfallende Zinnsäure schlägt sich nämlich auf der Faser des zu färbenden Gewebes fest nieder und führt gleichzeitig den Farbstoff aus der Lösung mit, welcher in ungelöster, nicht auswaschbarer Form gebunden wird.

Wird metallisches Zinn in Salpetersäure gelöst, so entsteht gleichfalls eine Verbindung von der Zusammensetzung H_2SnO_3, welche jedoch

Metazinnsäure

genannt wird, und welche sich in vielen Hinsichten, besonders in ihrer Löslichkeit in anderen Stoffen, anders verhält als die zuerst beschriebene Form. Die gegenseitigen Beziehungen zwischen diesen beiden Zinnsäurearten kennt man noch nicht.

Die Metazinnsäure löst sich in Alkalien; verdünnte Säuren fällen daraus wieder Metazinnsäure.

Beim Erhitzen entsteht aus H_2SnO_3 unter Wasserverlust das Anhydrid

Stannioxyd, SnO_2,

oder Zinnoxyd, welches sich ausserdem auch beim Erhitzen von Zinn an der Luft bildet. Dieses weisse Pulver wird in der Technik als Poliermittel für Stahl und Glas, zur Darstellung von Milchglas (einer undurchsichtigen Glasart), sowie zur Fabrikation von Emaille verwendet. Auch benutzt man es als Kosmetikum zum Polieren der Fingernägel.

Stannichlorid, $SnCl_4$,

oder Zinntetrachlorid, lässt sich leicht erhalten, wenn man Chlor in ein Rohr einleitet, welches metallisches Zinn enthält, Fig. 45. Da die bei der Reaktion entwickelte Wärme das entstehende Chlorid leicht bis zu seinem Siedepunkt (114°) erhitzt, setzt man zweckmässig, wie die Fig.

angibt, einen Weigelschen Kühler auf das Rohr, welches das Zinn enthält. Die kondensierten $SnCl_4$-Dämpfe fliessen dann in dieses Rohr zurück.

Reines Tetrachlorid bildet eine farblose Flüssigkeit, deren Dichte bei 15° 2·2 beträgt. Es wurde 1605 von Libavius zuerst beschrieben und trägt den Namen Spiritus fumans Libavii. Da es sich mit Wasser umsetzt, unter Bildung von Chlorwasserstoff, raucht es an der Luft.

Wird Zinntetrachlorid in Wasser ausgegossen, so entsteht zunächst eine klare Lösung, welche Salzsäure und kolloidal gelöstes Stannihydroxyd enthält. Letzteres scheidet sich mit der Zeit als weisser, gallertartiger Niederschlag ab.

Mit Chlorwasserstoff bildet Stannichlorid eine komplexe Säure, die Stannichlorwasserstoffsäure, H_2SnCl_6. Ihr Ammoniumsalz, $(NH_4)_2SnCl_6$, wird in der Färberei als Beizmittel benutzt und trägt den Namen Pinksalz.

Schliesslich sei hier noch des

Stannisulfids, SnS_2,

oder Zinnsulfids gedacht, welches als gelber Niederschlag entsteht, wenn man Schwefelwasserstoff in saure Stannisalzlösungen einleitet.

In verdünnten Säuren löst es sich nicht, dagegen leicht in Schwefelalkalien. Benutzt man zur Lösung z. B. Schwefelnatrium, so entsteht ein Salz, dem die Formel Na_2SnS_3 (Natriumsulfostannat) zukommt. Dieses Salz kann als Natriumstannat betrachtet werden, dessen Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist. Säuren zersetzen diese Sulfosalze, und die dabei entstehende Zinnsulfosäure zerfällt sofort in Disulfid und Schwefelwasserstoff.

Das Zinndisulfid, welches gleichfalls entsteht, wenn seine Bestandteile zusammengeschmolzen werden, wird wegen seiner Goldfarbe auch Musivgold genannt und findet als Gold- und Bronzefarbe zu Überzügen auf Metall, Gips, Holz oder Papier vielfach Verwendung.

Bei der Besprechung des Silbers wurde schon darauf hingewiesen, dass auch das

Gold ($Au = 197·2$)

zu den Edelmetallen gehört. Es findet sich in der Natur fast nur gediegen und ist demnach schon seit den ältesten Zeiten bekannt. Verhältnismässig selten kommt es in grösseren Stücken vor, meist aber als Körnchen oder Flitterchen, im Quarz eingewachsen oder im sogenannten Goldsande, d. h. in durch Zertrümmerung goldführender Felsen ent-

standenem Sande. Man gewinnt es entweder durch Waschen des Goldsandes, wobei der Sand fortgespült wird, und das spezifisch schwerere Gold zurückbleibt, oder durch Amalgamation, d. h. Ausziehen der zertrümmerten goldhaltigen Gesteine mit Quecksilber, welches mit dem Golde ein Amalgam gibt. Beim Erhitzen hinterlässt dieses das Gold, indem sich das Quecksilber verflüchtigt.

Auch durch Behandlung der Golderze mit Wasser und Chlor, wobei das Gold in wasserlösliches Goldchlorid übergeht, lässt sich das Gold abscheiden. Man filtriert die erhaltene Lösung über Holzkohle, wobei das Gold auf der Kohle ausgefällt wird. Die getrocknete Holzkohle wird verbrannt und aus der Asche das Gold durch Ausschmelzen gewonnen.

Endlich wird Gold mittels Cyankaliumlösung, in welcher es sich bei Luftzutritt löst, aus seinen Erzen ausgezogen. Die Erklärung dieses Vorgangs werden wir weiter unten geben.

Gold sieht in Stücken rein gelb und glänzend aus und ist sehr weich und dehnbar. Es lässt sich nicht nur zu ganz feinem Draht ausziehen, sondern auch zu äusserst dünnen Blättchen aushämmern, welche das Licht mit grüner Farbe durchlassen (Blattgold).

Gold schmilzt erst bei 1064° und verflüchtigt sich bei noch höherer Temperatur langsam. Seine Dichte beträgt bei 15° 19·3. Durch Zerstäuben von Gold, mittels eines elektrischen Lichtbogens zwischen zwei Goldelektroden unter Wasser, sowie auch durch Reduktion von Goldsalzlösungen mit gewissen organischen Verbindungen erhält man kolloidale Goldlösungen, welche Purpurfarbe zeigen.

Mit Sauerstoff verbindet sich das Gold nicht direkt, von Fluor, Chlor und Brom wird es jedoch angegriffen.

Säuren haben keine Einwirkung auf Gold, nur von Königswasser (S. 165 u. 171) wird es gelöst, indem sich die sofort zu besprechende Goldchloridchlorwasserstoffsäure bildet.

Reines Gold findet in fein verteiltem Zustande Anwendung in der Porzellanmalerei, zur Darstellung des echten Rubinglases (S. 285), als Blattgold zum Vergolden, und ferner in der Photographie (S. 377). Gewöhnlich verwendet man das Gold in Legierungen mit Silber oder Kupfer zu Münzen und zu Schmuckgegenständen.

Diese Legierungen sind härter und auch leichter schmelzbar als das reine Gold. Die deutschen Goldmünzen haben einen Goldgehalt von $^{900}/_{1000}$.

Das Gold löst sich leicht in Quecksilber; Goldamalgam findet Verwendung bei der sog. Feuervergoldung. Hierbei verreibt man das

Amalgam auf der zu vergoldenden Oberfläche und verdampft nachher durch starkes Erhitzen das Quecksilber.

Gold tritt in seinen Verbindungen als ein-, bzw. dreiwertiges Metall auf, es bildet Auro-, bzw. Auriverbindungen. In den Lösungen der dreiwertigen Verbindungen (Auriverbindungen) kommt es teilweise als dreiwertiges Ion vor, doch sind darin auch komplexe Ionen des Metalls vorhanden. Die einwertigen Goldverbindungen sind in Wasser (praktisch) unlöslich, so dass Auroionen nicht bekannt sind.

Das Goldoxydul, Au_2O, die weiteren Auroverbindungen, sowie das Goldoxyd, Au_2O_3, haben für uns kein Interesse.

Von den Auriverbindungen ist das

Aurichlorid, $AuCl_3$,

auch Goldchlorid genannt, die wichtigste. Es wird durch mässiges Erhitzen von Blattgold im Chlorstrome erhalten.

Erwärmt man Gold mit Königswasser, so bildet sich ebenfalls Goldtrichlorid, das sich aber mit Chlorwasserstoffsäure zu der komplexen Säure $HAuCl_4$, der Aurichlorwasserstoffsäure, verbindet. Diese Säure kristallisiert bei gewöhnlicher Temperatur mit 4 Molekeln Wasser in Form schöner, gelber Kristalle.

Auch mit den Chloriden der Alkalimetalle verbindet sich das Goldchlorid, so z. B. mit $NaCl$ zu dem Salz $NaAuCl_4$, dem Natriumsalz der obengenannten Säure. Man verwendet es in der Photographie zum „Tonen" der positiven Bilder, welche man in eine verdünnte, natriumthiosulfathaltige Lösung dieses Salzes eintaucht; dabei wird das auf den Bildern niedergeschlagene Silber von Gold ersetzt, und die Farbe des Bildes wird braunviolett (S. 377).

Durch Reduktionsmittel, wie z. B. Ferrosulfat, Sulfite, Oxalsäure usw. wird aus den Lösungen der Aurichlorwasserstoffsäure das Gold als blauschwarzes Pulver gefällt.

Verwendet man als Reduktionsmittel Stannochlorid, so erhält man eine feste Lösung von kolloidalem Golde in Metazinnsäure, die eine schöne Purpurfarbe hat und unter dem Namen „Cassiusscher Goldpurpur" bekannt ist.

Leitet man in die wässerige Lösung eines Aurisalzes Schwefelwasserstoff ein, so erhält man ein Gemisch von Goldschwefelverbindungen (AuS, Au_2S_3), welche sich in einer Lösung von gelbem Schwefelammonium unter Bildung von Thiosalzen auflösen.

Auricyanid, $Au(CN)_3$, ist nicht bekannt, wohl aber kennt man komplexe Verbindungen desselben mit den Cyaniden anderer Metalle. Ver-

setzt man z. B. eine Goldchloridlösung mit Cyankalium, so erhält man eine Lösung von

Kaliumauricyanid, $KAu(CN)_4$,

aus der es sich in Form farbloser Kristalle gewinnen lässt. Man verwendet das Salz zur galvanischen Vergoldung.

Dasselbe Salz — unter gewissen Bedingungen mit Kaliumaurocyanid, $KAu(CN)_2$, vermischt — erhält man durch Behandeln von Gold mit einer verdünnten Cyankaliumlösung, in Gegenwart von Luft, nach der Gleichung:

$$2Au + 8KCN + 2O_2 + 4H_2O = 2KAu(CN)_4 + 6KOH + H_2O_2.$$

Dieses Verfahren wird zur Abscheidung des Goldes aus seinen Erzen benutzt, wie wir bereits bei der Besprechung der Metallurgie des Goldes bemerkten. Aus der erhaltenen Kaliumauricyanid (bzw. Kaliumaurocyanid) lösung wird das Gold durch Elektrolyse gewonnen; die sich dabei abspielenden Vorgänge sind den beim Silber (S. 380) besprochenen vollständig analog.

Dem Silber im Aussehen sehr ähnlich ist das

Platin ($Pt = 194{\cdot}8$),

welches bereits im 16. Jahrhundert bekannt war, aber erst 1748 von Scaliger den Namen erhielt, welchen es noch jetzt trägt.

Es findet sich gediegen, gewöhnlich in Form von Körnern, bisweilen auch in Gestalt grösserer Klumpen. Sein Hauptfundort ist der Ural, auch in Australien und Amerika wird gediegenes Platin gefunden.

Zur Gewinnung des Platins wird der Sand und das Geröll, die das Metall mit sich führen, zunächst gewaschen. Das Rohplatin wird dann nach verschiedenen Methoden gereinigt.

Reines Platin ist silberweiss und ziemlich weich. Es schmilzt bei 1780°; seine Dichte beträgt bei 15° 21·5. Es lässt sich gut auswalzen und zu Draht ziehen.

Gegen Sauerstoff ist Platin bei allen Temperaturen beständig. Von Chlor wird es, wenn auch nur schwierig, angegriffen; mit Phosphor und Arsen verbindet es sich. Mit vielen Metallen bildet das Platin Legierungen. Säuren sind ohne Einwirkung auf das Platin, nur von Königswasser wird es unter Bildung eines Chlorids gelöst. Schmelzende Alkalien greifen das Metall ebenfalls an, während die Carbonate der Alkalimetalle ohne Einwirkung darauf sind.

Infolge seiner Schwerschmelzbarkeit, sowie wegen seiner Beständigkeit gegen vielerlei Angriffe wird das Platin im Laboratorium, sowie in der Technik, vielfach benutzt. Man verwendet es zur Herstellung von Laboratoriumsgeräten, wie Tiegel, Abdampfschalen usw.; in der Technik zu Apparaten zur Konzentration der Schwefelsäure, weiter zur Darstellung von Elektroden, Glühlampenfäden usw.

Das zu all diesen Zwecken verwendete Platin ist nicht völlig rein, sondern enthält gewöhnlich kleine Mengen von Iridium, einem mit Platin verwandten Metall.

In sehr fein verteiltem Zustande erhält man das Platin durch Erhitzen vieler seiner Verbindungen. Es bildet dann eine schwammige Masse, die den Namen Platinschwamm führt und eminente katalytische Wirkungen besitzt. So wird z. B. die Reaktionsgeschwindigkeit des Knallgases (S. 12), sowie eines Gemisches von Schwefeldioxyd und Sauerstoff (S. 136) durch die Gegenwart von Platinschwamm sehr vergrössert. Man verwendet es jetzt im Haushalte zum Anzünden von Gasglühlicht usw.

Durch Reduktion gewisser Platinverbindungen in wässeriger Lösung wird das Metall in noch grösserer Feinheit erhalten und ist dann als Platinschwarz oder Platinmohr bekannt. Dieses Platin hat noch viel stärker katalytische Eigenschaften wie der Schwamm und zeigt überdies manchen Stoffen gegenüber starkes Adsorptionsvermögen, ebenso wie die Holzkohle (S. 196). Von den Gasen nimmt es besonders den Wasserstoff in recht beträchtlichen Mengen auf.

Durch elektrische Zerstäubung des Platins unter Wasser erhält man eine kolloidale Lösung des Metalls, welche unter dem Namen Bredigsche (Platin-) Lösung bekannt ist, und deren Darstellung und Eigenschaften wir schon früher (S. 39 u. 86) kennen gelernt haben.

Das Platin bildet zwei Reihen von Verbindungen: die Platinoverbindungen, in welchen das Metall zweiwertig ist, und die Platiniverbindungen, in welchen es als vierwertiges Metall auftritt. Da das Platin sehr leicht komplexe Verbindungen bildet, ist über das Platinion selbst sehr wenig bekannt.

Das Platinooxyd, PtO, und das von ihm abgeleitete Hydroxyd, $Pt(OH)_2$, haben für uns wenig Interesse. Das

Platinochlorid, $PtCl_2$,

oder Platinchlorür, entsteht unter anderem bei vorsichtigem Erhitzen von Platinschwamm im Chlorstrom als grünbraunes Pulver, das sich

in Wasser praktisch nicht löst. Mit Kohlenoxyd gibt es eine Reihe sublimierbarer Verbindungen.

Von Salzsäure wird es gelöst, unter Bildung einer komplexen Säure, H_2PtCl_4, der Platinochlorwasserstoffsäure, welche in wässeriger Lösung die Ionen $2H^{\cdot}$ und $PtCl_4''$ gibt.

Das Kaliumsalz dieser Säure wird erhalten durch Reduktion des sofort zu beschreibenden Kaliumplatinichlorids mittels Kupferchlorür. Es bildet schöne rubinrote Kristalle, welche in der Photographie Verwendung finden.

Mit Cyankalium gibt Platinochlorid eine Lösung von

Platinocyankalium, $K_2Pt(CN)_4$,

einem komplexen Salz, das man sich durch Vereinigung von einer Molekel Platinocyanid mit zwei Molekeln Cyankalium entstanden denken kann. Es ist ein Salz der Platinocyanwasserstoffsäure.

Ihr Baryumsalz, das Baryumplatinocyanid oder Baryumplatincyanür, $BaPt(CN)_4$, bildet prachtvolle Kristalle, welche, in verschiedenen Richtungen betrachtet, verschieden gefärbt (zeisiggrün und gelb) erscheinen, und deren Flächen überdies violettblau schimmern. Man verwendet es zur Herstellung von Schirmen, welche zur Erkennung der Röntgen- und Radiumstrahlen dienen.

Von den Platiniverbindungen sei hier an erster Stelle genannt die komplexe

Platinichlorwasserstoffsäure, H_2PtCl_6,

welche zu betrachten ist als eine Verbindung des Platinichlorids, $PtCl_4$, mit 2 Molekeln Chlorwasserstoff. Man erhält sie durch Erwärmen von Platin mit Königswasser. Durch wiederholtes Eindampfen der erhaltenen Lösung mit Salzsäure, zum Entfernen der Salpetersäure, erhält man Kristalle von der Zusammensetzung $H_2PtCl_6 . 6H_2O$, welche an feuchter Luft zerfliessen.

Die wässerige Lösung dieser Kristalle wird im Laboratorium unter dem Namen Platinchloridlösung verwendet. Sie hat saure Eigenschaften, weil sie neben $PtCl_6''$-Ionen noch Wasserstoffionen enthält.

Die Platinchlorwasserstoffsäure ist eine zweibasische Säure. Von ihren Salzen sind das Kalium- und das Ammoniumsalz die wichtigsten, weil sie in Wasser schwer löslich sind und deshalb in der analytischen Chemie Verwendung finden, sowohl zur Erkennung wie auch zur quantitativen Bestimmung des Kaliums und des Ammoniums, bzw. Ammoniaks.

Die genannten Salze bilden sich als gelbe, kristallinische Fällungen, wenn man eine Lösung von Chlorkalium, bzw. Chlorammonium, mit Platinchloridlösung versetzt. Fig. 68 zeigt uns Kristalle des Kaliumplatinichlorids in hundertmaliger Vergrösserung.

Fig. 68.

Vorsichtiges Erhitzen von Platinichlorwasserstoffsäure im Chlorstrom liefert Platinichlorid, $PtCl_4$.

Mit Schwefelwasserstoff gibt eine Lösung von Platinichlorwasserstoffsäure einen schwarzen Niederschlag von Platinisulfid, der sich unter Bildung eines Sulfosalzes in Alkalisulfidlösungen löst.

Dem Platin reihen sich noch einige mit ihm verwandte Metalle an, welche als seine Begleiter in der Natur auftreten.

Wir erwähnen hier nur das Palladium und das Osmium, welche beide am Anfang des 19. Jahrhunderts entdeckt wurden. Das

Palladium ($Pd = 106{\cdot}5$),

dessen Entdeckung wir Wollaston (1803) verdanken, besitzt die merkwürdige Eigenschaft, grosse Mengen (je nach der Feinheit seiner Verteilung bis über 1000 Vol.) Wasserstoff aufnehmen zu können; es bildet damit wahrscheinlich eine feste Lösung. Im Vakuum verliert es den aufgenommenen Wasserstoff wieder völlig. Man benutzt das Metall in der Gasanalyse, um aus Gasgemischen den darin vorhandenen Wasserstoff zu entfernen.

Von Königswasser wird das Palladium gelöst, unter Bildung von Palladichlorwasserstoffsäure, H_2PdCl_6.

Das 1802 von Tennant entdeckte

Osmium ($Os = 191$)

findet in Form feiner Drähte Verwendung bei Herstellung der sog. Osmiumglühlampen, in welchen statt eines Kohledrahtes ein Osmiumdraht vom elektrischen Strom glühend und dadurch stark leuchtend gemacht wird.

Mit Sauerstoff verbindet sich das Osmium zu

Osmiumtetroxyd, OsO_4,

welches auch unter dem unrichtigen Namen Osmiumsäure bekannt ist.

Das Osmiumtetroxyd ist ein weisser, sublimierender Stoff mit nied-

rigem Schmelzpunkt und unangenehmem, an Chlor und Jod erinnerndem Geruch. Es ist sehr giftig, weil sein Dampf beim Einatmen im Organismus leicht zu Osmium reduziert wird, das sich in den Geweben absetzt und dieselben angreift. Auch auf die Haut, sowie auf die Augen, kann es heftige Reizung ausüben. Als Gegenmittel wird Schwefelwasserstoff empfohlen. Das Tetroxyd wird in der Medizin, sowie in der Mikroskopie benutzt.

Ehe wir unsere Vorlesungen zu Ende führen, sei hier noch ein Wort über die Systematisierung der Elemente gesagt.

Wir haben im Laufe unserer Ausführungen mehrmals Gelegenheit gehabt, darauf hinzuweisen, dass gewisse Elemente sich in ihren Eigenschaften, bzw. in denen ihrer Verbindungen, so ähnlich sind, dass man sie zu sog. natürlichen Gruppen zusammengestellt hat. So sei hier z. B. nur an die Gruppe der Halogene oder an die der Alkalimetalle erinnert.

Der Nutzen einer solchen Systematisierung springt in die Augen. Kennt man die Eigenschaften eines Elements einer solchen Gruppe, und weiss man, welche Elemente ihr zuzuzählen sind, so überblickt man gleichzeitig eine grosse Anzahl von Erscheinungen, und die erforderliche Gedächtnisarbeit wird auf ein Geringes reduziert.

Es liegt nun auf der Hand, dass man sich nicht damit zufrieden gegeben hat, die Elemente in einzelne, mehr oder weniger zusammenhanglose Gruppen zu ordnen, sondern dass man nach einer mehr allgemeinen Systematik gesucht hat, welche die Eigenschaften aller Elemente, bzw. ihrer Verbindungen, in einfacher Weise miteinander verknüpfen könnte.

Solche Versuche sind nun in übergrosser Zahl angestellt worden, und von ihnen haben wohl die von Newlands, Lothar Meyer und Mendelejeff herrührenden am meisten die Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Bisher haben sie aber noch nicht zu einer in jeder Richtung befriedigenden Lösung des Problems geführt, und es soll deshalb hier auf die Erörterung dieser Versuche verzichtet werden.

Lieber wollen wir einige der Gründe näher besprechen, welche die Lösung der Aufgabe ungemein erschweren, wenn nicht unmöglich erscheinen lassen, wenigstens beim heutigen Stande unserer Kenntnisse.

Soll die Aufstellung eines allgemeinen Systems, das alle uns bekannten Elemente umfasst, möglich sein, so müssen wir in erster Linie die Eigenschaften aller Stoffe kennen und scharf, d. h. zahlenmässig, ausdrücken können.

Nun sind aber viele dieser Eigenschaften in hohem Masse von äusseren Bedingungen, wie z. B. Temperatur und Druck abhängig. Bisher hat man die Eigenschaften der Elemente im grossen und ganzen nur bei gewöhnlicher Temperatur (etwa 15°) und bei Atmosphärendruck studiert, nur in einigen Ausnahmefällen in einem etwas grösseren Temperatur- und Druckintervall. Jedes System, das man auf Grund der so experimentell gewonnenen Erfahrungen aufbaut, ist demnach nur für die jeweiligen äusseren Bedingungen gültig und bezieht sich nur auf diejenigen Eigenschaften, die bei der Aufstellung des Systems in Betracht gezogen wurden, es ist also in hohem Masse einseitig.

Ausserdem aber, und dieser Punkt ist bisher ausser Acht gelassen worden, haben wir gesehen, dass viele, wenn nicht die meisten Elemente, in mehreren allotropen Zuständen bekannt sind, deren Eigenschaften bei gleichen äusseren Verhältnissen oft sehr weit auseinandergehen. Es würde also von vornherein die Frage aufzuwerfen sein, welche dieser allotropen Formen bei der Vergleichung und dem zahlenmässigen Ausdruck der Eigenschaften des betreffenden Elements zu berücksichtigen ist. Ein in jeder Hinsicht befriedigendes System müsste alle Formen in sich aufnehmen, und es ist nicht einzusehen, wie dieses möglich wäre.

Der heutige Stand der Frage lässt sich also auf Grund des soeben Mitgeteilten dahin feststellen, dass eine unseren jetzigen Kenntnissen entsprechende Systematik der Elemente, bzw. ihrer Verbindungen, ein noch offenes Problem ist, dessen Lösung, sollte sie möglich sein, der Zukunft überlassen bleiben muss.

Namenregister.

Die eingeklammerten Jahreszahlen bedeuten das Geburts-, bzw. Todesjahr des betreffenden Forschers.

A.

Acheson (?) 231.
Algarotto (?—1604) 398.
Ampère (1775—1836) 22.
Arfvedson (1792—1841) 232.
Arrhenius (1859) 47.
Auer (1858) 275, 330.
Avogadro (1776—1856) 22, 23, 24, 99, 248.

B.

Balard (1802—1876) 100, 108, 109, 112, 113, 261.
Basilius Valentinus (etwa 1475) 134, 135, 154, 366, 391, 393, 396, 397.
Beckmann (1853) 41.
Becquerel (1852) 343.
Berthelot (1827) 111, 141, 217.
Berthollet (1748—1822) 261.
Berzelius (1779—1848) 145, 146, 148, 191, 225, 226, 230, 232.
Blagden (1748—1820) 38, 42.
Bondt (1765—1796) 216.
Boyle (1627—1691) 18, 21, 167, 201, 247.
Brand (?) 175.
Brandt (1694—1768) 324.
Bredig (1868) 40, 86, 410.
Buff (1805—1878) 227.
Bunsen (1811—1899) 219, 232, 233, 298.
Bussy (1794—1882) 298.

C.

Cassius (?—1673) 408.
Cavendish (1731—1810) VIII.
Celsius (1701—1744) 33, 43.
Chamberland (1851) 3, 246.
Chaussier (1746—1828) 142.
Clark (1801—1867) 186.
Courtois (1777—1838) 113.
Cronstedt (1702—1765) 326.
Curie, Marie (?) 343.
Curie, P. (1859—1906) 343.
Curtius (1857) 159.

D.

Dalton (1766—1844) 19, 20.
Daniell (1790—1845) 81.
Davy, Edm. (1785—1857) 217.
Davy, Humphry (1778—1829) 91, 113, 116, 148, 182, 188, 211, 214, 234, 258, 259, 273, 286, 287.
Deacon (1822—1876) 92.
Deiman (1743—1808) 216.
Dewar (1842) 153, 202, 379.
Diesbach (?) 322.
Drummond (1797—1840) 81, 274.
Dulong (1785—1838) 189.

E.

Eder (1855) 374.

F.

Fehling (1812—1885) 357.
Fuchs (1774—1856) 229.

G.

Gahn (1745—1818) 289.
Gay-Lussac (1778—1850) 18, 21, 22, 106, 113, 115, 116, 142, 171, 181, 190, 201, 224, 230, 248, 261.
Geber (8. Jahrh.) 264, 362.
Gehlen (1775—1815) 384.
Gengembre (Mitarbeiter Lavoisiers) 181.
Glauber (1603—1668) 169, 251, 388.
Goethe (1749—1832) 297.
Goldschmidt (1861) 292, 324, 330, 335, 341.
Guimet (1795—1871) 297.
Guldberg (1836—1902) 240.

H.

Harcourt (1834) 238.
Hellriegel (1831—1895) 151.
Helmont, van (1577—1644) 172.
Hempel (1851) 178.
Henry (1774—1836) 64, 65, 71, 91, 97, 110, 115, 123, 131, 150, 155, 174, 201.
Herschel, J. (1792—1871) 376.
Hess (1802—1850) 59, 60, 218.
Hjelm (1746—1813) 340.
Hoff, van 't (1852) 247, 248.
Homberg (1652—1715) 191.

I.

Ingen-Housz (1730—1799) 204.

J.

Jungfleisch (1839) 111.

K.

Kaim (etwa 1770) 330.
Karsten (1768—1810) 196.
Kirchhoff (1824—1887) 233.
Klaproth (1743—1817) 335, 341.

L.

Labarraque (1777—1850) 250.
Lampadius (1772—1842) 222.
Langer (1859) 329.
Lauwerenburgh (1758—1820) 216.
Lavoisier (1743—1794) 17, 66, 74, 149, 151, 162, 194.
Leblanc (1742—1806) 256, 266, 279.
Lemoine (1841) 190.
Leverrier (1811—1877) 181.
Libavius (?—1616) 122, 130, 199, 406.
Liebig (1803—1873) 4, 216, 298.
Lipowitz (?) 391.
Lobry de Bruyn (1857—1904) 159.
Lockemann (1871) 384.
Lockyer (1836) 152.
Lomonossow (1711—1765) 17.
Lossen (1838) 159.

M.

Macquer (1718—1784) 389.
Marggraf (1709—1782) 260.
Marsh (1790—1846) 384, 395.
Marshall (1868) 141.
Marum, van (1750—1837) 74.
Matthiessen (1831—1870) 232.
Mendelejeff (1834) 413.
Meyer, J. (1733—1811) 89.
Meyer, Lothar (1830—1895) 413.
Meyer, Viktor (1848—1897) 30, 43.
Mitscherlich (1794—1863) 147, 179.
Mohr (1806—1879) 316, 335, 379, 380, 381.
Moissan (1852) 88, 198.
Mond (1839) 329.
Müller von Reichenstein (1740—1825) 147.

N.

Nernst (1864) 275.
Nessler (?) 157, 365.
Newlands (?) 413.

O.

Oerstedt (1777—1851) 295.

P.

Paets van Troostwijk (1752—1837) 216.
Pasteur (1822—1895), 3, 246.
Pelletier (1761—1797) 180, 189.
Pfaff (1773—1852) 394.
Plinius (23—79) 213, 227.
Porrett (1783—1868) 322.
Priestley (1733—1804) 66, 149, 173, 208.
Proust (1754—1826) 18.
Pukall (?) 3.

Q.

Quincke (1834) 329.

R.

Ramsay (1852) 152.
Rayleigh (1842) 152.
Regnault (1810—1878) 32, 145.
Röntgen (1845) 411.
Rose, V. (1736—1771) 391.
Rutherford (1749—1819) 149.

S.

Sainte Claire Deville (1818—1881) 166.
Salzer (?) 189.
Scaliger (1540—1609) 409.
Scheele (1742—1786) 66, 91, 149, 184, 221, 287, 330, 333, 349, 383, 389.
Schlippe (1799—1867) 400.
Schönbein (1799—1868) 75.
Schrötter (1802—1875) 176.
Schulze, J. H. (1687—1744) 374.
Serullas (1774—1832) 216.
Simpson (1811—1870) 216.
Solvay (1838) 256.
Soubeiran (1797—1858) 216.
Stadion (1774—1824) 107.
Stromeyer (1776—1835) 306.

T.

Tennant (1761—1815) 412.
Thénard (1777—1857) 82, 181, 190, 230.
Thomas (1850—1885) 281, 310.
Thompson (?) 394.
Turnbull (?) 323.
Turquet de Mayerne (1573—1655) 362.

V.

Vauquelin (1763—1829) 335.
Volhard (1834) 381.
Volta (1745—1827) 213.

W.

Waage (1833—1900) 240.
Weigel (1748—1831) 4, 179, 406.
Weinhold (1841) 153, 202, 379.
Wilfarth (1853—1904) 151.
Williamson (1824—1904) 145.
Wöhler (1800—1882) 227, 281, 291.
Wollaston (1766—1828) 412.
Wood (?) 390.
Woulfe (1727—1803) 135.
Wray (1628—1705) 221.
Wurster (1854) 77.
Würtz (1817—1884) 188.

Sachregister.

A.

Abraumsalze 261.
Abschwächen (von Negativen) 376.
Acetylen 217, 358.
Acetylenbrenner 217.
Achat 228.
Addition 211.
Adsorption 196, 410.
Aggregatzustand 2, 33.
Akkumulator 347, 349, 350.
Aktinisch 298.
Alabaster 273, 279.
Alaun 295.
— (gebrannter) 296.
Alaune 296.
Algarotpulver 398.
Alkalimetalle 203, 268.
Alkalimetrie 56.
Alkalisch 102.
Alkaloide 149.
Allotropie 76, 118, 145, 147, 175, 190, 194, 226, 303, 368, 382, 393, 401, 414.
Aluminate 292, 294.
Aluminium 17, 26, 291.
Aluminiumbronze 353.
Aluminiumcarbid 214.
Aluminiumchlorid 295.
Aluminiumhydroxyd 293.
Aliuminiumionen 292.
Aluminiumoxyd 293.
Aluminiumsilikat 296.
Aluminiumsulfat 295.
Aluminothermie 292, 324, 330, 335, 341.
Amalgamation 407.
Amalgame 237, 360.
Ameisensäure 221.
Amethyst 227.
Amidogruppe 156.
Aminogruppe 156.
Ammoniak 154.
— (Nachweis) 365.
Ammoniakbestimmung 157, 365, 411.
Ammoniakflüssigkeit 154, 158, 269.
Ammonium 155, 268.
— (Bestimmung) 411.
Ammoniumamalgam 269.
Ammoniumbicarbonat 271.
Ammoniumbromid 270.
Ammoniumcarbamat 272.
Ammoniumcarbonat 271.
Ammoniumchlorat 270.
Ammoniumchlorid 156, 269.
Ammoniumfluorid 269.
Ammoniumhydroxyd 155, 269.
Ammoniumionen (Nachweis) 157.
Ammoniumjodid 270.
Ammoniummagnesiumphosphat 301.
Ammoniummolybdat 340.
Ammoniumnitrat 271.
Ammoniumnitrit 150, 271.
Ammoniumplatinchlorid 411.
Ammoniumsesquicarbonat 272.
Ammoniumsulfat 271.
Ammoniumsulfhydrid 270.
Ammoniumsulfid 270.
Amorph 34.
Analyse 29.
Anhydride (gemischte) 145.
Anhydrit 279.
Anionen 46.
Anisotrop 34.
Anlaufen 369, 378.
Anode 68.
Anthracit 194.
Antichlor 143, 254.
Antifriktionsmetall 347.
Antimon 17, 26, 393.
Antimonbutter 397,
Antimonchlorür 396.
Antimonglanz 393.
Antimonhydroxyd 396.
Antimonionen 394.
Antimonium crudum 398.
Antimonoxychlorid 397.
Antimonoxysulfid 398.
Antimonpentachlorid 399.
Antimonpentasulfid 399.
Antimonpentoxyd 399.
Antimonsäuren 399.
Antimonsilberblende 367.
Antimonspiegel 386, 395.
Antimontrichlorid 396.
Antimontrioxyd 396.
Antimontrisulfid 398.
Antimonwasserstoff 394.

Antimonyl 396.
Antimonzinnober 398.
Apatit 281.
Appretieren 300.
Äquimolekular 248.
Äquivalent 53.
Aragonit 282.
Argentan 353.
Argon 17, 26, 152.
Argyrie 369.
Arsen 17, 26, 382.
— (Nachweis) 384.
Arsenbutter 388.
Arsenige Säure 388.
Arsenik 387.
Arsenikesser 387.
Arsenikglas 387.
Arsenite 388.
Arsenkies 382.
Arsenpentasulfid 390.
Arsenpentoxyd 389.
Arsensäure 389.
Arsenspiegel 384.
Arsensulfosäure 390.
Arsentrichlorid 388.
Arsentrioxyd 169, 382, 387.
Arsentrisulfid 388.
Arsenwasserstoff 383.
Asbest 302.
Assimilation 151, 204.
Atakamit 355.
Äthylen 216.
Atom 19, 47.
Atomgewicht 25.
Atomgewichte (Tabelle) 26.
Atomhypothese 19.
Ätzen (des Glases) 91, 231.
Ätzkali 259.
Ätzkalk 275.
Ätznatron 242.
Ätzsublimat 363.
Auflösen 2.
Aurichlorid 408.
Aurichlorwasserstoffsäure 408.
Auriionen 408.
Auripigment 388.
Auroionen 408.
Ausflocken 40.
Ausschütteln 111.
Azidimetrie 55, 56.

B.

Backpulver 272, 281.
Bakterien (nitrifizierende) 162.
Baryt 288.
Baryum 17, 26, 287.
Baryumbicarbonat 290.
Baryumcarbonat 290.
Baryumchlorid 289.
Baryumchromat 338.
Baryumhydroxyd 288.
Baryumionen (Nachweis) 289.
Baryumnitrat 290.
Baryumoxyd 287.
Baryumperoxyd 66, 288.
Baryumplatincyanid 411.
Baryumplatincyanür 411.
Baryumsulfat 141, 289.
Baryumsulfid 289.
Basen 50, 51.
— (Stärke der) 51.
Basische Salze 293.
Basizität 124.
Baumwolle (künstliche) 354.
Bauxit 291, 293.
Beizmittel 296, 404, 405, 406.
Bergkristall 227.
Berlinerblau 322.
Beryllium 17.
Bestandteile 14.
Bildungswärme 57, 59.
Bimsstein (platinierter) 12, 16.
Bismutum subnitricum 392.
Bittersalz 301.
Bitterwässer 299, 301.
Bivalenz 126.
Blattgold 407.
— (unechtes) 353.
Blattgrün 204.
Blausäure 224.
Blei 17, 26, 344.
Bleibaum 344.
Bleicarbonat 350.
Bleichen 77, 87, 96, 96, 103, 142, 238, 250, 261, 263, 278, 279, 288.
Bleichlorid 349.
Bleichromat 335, 351.
Bleifluorid 89, 90.
Bleiglanz 344, 349.
Bleiglas 348, 351.
Bleiglätte 338.
Bleihydroxyd 348.
Bleiionen (Nachweis) 350.
Bleikammerkristalle 172.
Bleikammerverfahren 138.
Bleikolik 348.
Bleinitrat 167, 350.
Bleiorthoplumbat 349.
Bleioxyd 348.
Bleiperoxyd 349.
Bleipflaster 348.
Bleisalbe 351.
Bleischrot 383.
Bleisilikat 351.
Bleisulfat 350.
Bleisulfid 123, 349.
Bleiweiss 351.
Blicksilber 367.
Blitzlicht 298.

Blutkörperchen 249.
Blutlaugensalz (gelbes) 321.
— (rotes) 323.
Bodenkörper 253.
Bologneser Stein 289.
Bombe 67.
Bor 17, 26, 190.
Borate 193.
Borax 192, 255.
Boraxperle 255.
Bordelaiser Brühe 356.
Bornitrid 190.
Borsäure 191, 192.
Borsäureanhydrid 190, 191.
Borstickstoff 190.
Bortrichlorid 190, 191.
Bortrioxyd 190, 191.
Borwasserstoff 191.
Bouillie bordelaise 356.
Brauneisenstein 318.
Braunit 331.
Braunstein 330, 332.
Brechweinstein 399.
Bredigsche Flüssigkeit 40, 86, 410.
Britanniametall 402.
Brom 17, 26, 108.
Bromammonium 270.
Bromate 113.
Brombestimmung 379, 381.
Bromide 108.
Bromionen 110.
Bromkalium 261.
Bromlauge 250.
Bromnatrium 108, 110, 249.
Bromsäure 113.
Bromsilber 372.
Bromsilbergelatineplatten 373.
Bromwasser 109, 112.
Bromwasserstoff 109.
Bromwasserstoffsäure 110.
Bronzen 353, 402.
Bunsenbrenner 219.
Buntkupfererz 352.
Bürette 54.

C.

Calcit 282.
Calcium 17, 26, 273.
Calciumbicarbonat 283.
Calciumcarbid 217, 282.
Calciumcarbonat 282.
Calciumchlorid 97, 277.
Calciumfluorid 88, 89, 277.
Calciumhydroxyd 101, 275.
Calciumhypochlorit 102.
Calciumionen 274.
— (Nachweis) 283, 284.
Calciumnitrid 281.
Calciumoxalat 284.
Calciumoxyd 274.
Calciumphosphat 273, 281.
Calciumplumbat 349.
Calciumsilikat 285.
Calciumsulfat 89, 279.
Calciumsulfid 279.
Calciumsulfit 279.
Carbaminsäure 272.
Carbonate 203.
Carbonyl 211.
Carbonylchlorid 211.
Carborundum 231.
Carnallit 260, 300.
Cassiusscher Goldpurpur 408.
Cer 17, 26, 275.
Cerussit 350.
Chemie 1.
Chilesalpeter 162, 255.
Chlor 17, 20, 26, 91, 334.
— (Nachweis) 96.
Chlorammonium 156, 269.
Chlorate 104.
Chlorbaryum 289.
Chlorbestimmung 379, 381.
Chlorcalcium 97, 277.
Chlorid (der Kohlensäure) 212.
Chloride 95, 99.
Chlorionen (Nachweis) 370.
Chlorkalium 260.
Chlorkalk 102, 278.
Chlorknallgas 95, 99.
Chlorlithium 233.
Chlormagnesium 300.
Chlormonoxyd 100.
Chlornatrium 243.
Chloroform 212, 216.
Chlorophyll 204.
Chlorsäure 103.
Chlorsilber 370.
Chlorstickstoff 161.
Chlorsulfonsäure 144, 145.
Chlorüre 95.
Chlorwasser 94, 101.
Chlorwasserstoff 91, 96.
Chlorwasserstoffsäure 97.
Chlorzink 305.
Chrom 17, 26, 335.
Chromalaun 35, 296, 337.
Chromate 337, 338.
Chromationen (Nachweis) 338.
Chromchlorid 337.
Chromchlorür 336.
Chromeisenstein 335, 336, 338.
Chromgelatine 338.
Chromgelb 335, 351.
Chromihydroxyd 336.
Chromioxyd 336.
Chromite 337.
Chromisulfat 337.
Chromochlorid 336.

Chromohydroxyd 336.
Chromsäure 338.
Chromsäureanhydrid 337.
Chromtrioxyd 337.
Cleveït 341.
Collargol 368.
Cuprammonium 354.
Cupricarbonat 357.
Cuprichlorid 355.
Cuprihydroxyd 354.
Cupriionen 354.
Cuprioxychlorid 355.
Cuprioxyd 354.
Cuprisulfat 355.
Cuprisulfid 355.
Cuprochlorid 358.
Cuprocyanid 358.
Cuproionen 354.
Cuprooxyd 357.
Cuprosulfid 358.
Cyan 223, 366.
Cyangruppe 224.
Cyanide 224.
Cyankalium 267.
Cyansaures Kalium 267.
Cyansilber 380.
Cyanverbindungen 223.
Cyanwasserstoff 224.
Cyanwasserstoffsäure 224.

D.

Dampfdichte 29, 30, 31.
Dampfdruckkurve 37.
Dampfspannung 36.
Deaconprozess 92.
Desinfektion 133, 223, 278, 279, 317, 334, 356, 364, 387.
Desoxydation 80, 122, 311.
Destillat 5.
Destillation (fraktionierte) 82.
— (trockene) 154, 194.
Destillationsapparate 5, 401.
Destillieren 4.
Dialyse 40.
Diamant 194, 198.
Dichromsäure 338.
Dichte 33.
— (der Gase) 28.
Dicyan 223.
Diffusion 245.
Dinatriumphosphat 255.
Dissoziation 60.
— (elektrolytische) 46, 47.
— (hydrolytische) 103, 186.
— (Zurückdrängen der) 241.
Dissoziierende Kraft 46.
Dolomit 283, 297, 302.
Doppelsalze 295. 321.
Doppelspat 282.
Düngemittel 166, 186, 250, 255, 261, 271, 277, 280, 281.

E.

Eau de Javelle 261.
Eau de Labarraque 250.
Edelgase 152.
Edelmetalle 69, 367.
Einbasisch 124.
Einsalzen 265.
Einwertigkeit 126.
Eis 2, 33.
Eisfabrikation 158.
Eisen 17, 26, 308.
— (galvanisiertes) 304, 309.
— (passives) 165, 309.
— (pyrophores) 309.
Eisenalaun 320.
Eisenblech 309.
Eisenchlorid 319.
Eisenchlorür 314.
Eisenkies 315.
Eisenkohlenoxyd 329.
Eisenoxydul 313.
Eisenoxyduloxyd 319.
Eisenrost 1, 71, 308.
Eisensulfat 315.
Eisenvitriol 315.
Elektroden 10, 68, 410.
Elektrolyse 10, 68.
Elektrolyte 46.
Elektrolytische Dissoziation 46, 47.
Elementaranalyse 355.
Elemente 17.
— (Tabelle der) 17, 26.
Emaille 405.
Emplastrum oxydi plumbi 348.
Emulsion 373.
Enantiotropie 119, 177.
Endothermisch 57.
Energie (chemische) 76.
Energieformen 75.
Energiegehalt 75.
Enthaaren 383.
Entwickeln 374.
Entwickler 374.
Entzündungstemperatur 72.
Enzyme 200.
Erbium 17.
Erdalkalimetalle 273.
Ersetzung 215.
Exothermisch 57.
Explosion 58.
Explosivstoffe 166.
Exsikkator 63.

F.

Farblacke 296.
Fehlingsche Lösung 357.
Fermente 200.

Ferrichlorid 319.
Ferricyanionen 322.
Ferriferricyanid 323.
Ferriferrocyanid 322.
Ferrihydroxyd 318.
Ferriionen 310.
Ferrioxyd 318.
Ferrirhodanid 323.
Ferrisulfat 320.
Ferroammoniumsulfat 316, 335.
Ferrocarbonat 317.
Ferrochlorid 314.
Ferrochrom 336.
Ferrocyanionen 321.
Ferrocyankalium 322.
Ferrocyankupfer 247, 357.
Ferrocyanwasserstoffsäure 322.
Ferroferricyanid 323.
Ferroferrocyanid 322.
Ferrohydroxyd 313.
Ferroionen 310.
Ferromangan 330.
Ferrooxalat 317.
Ferrooxyd 313.
Ferrosulfat 315.
Ferrosulfid 123, 314.
Ferrum oxydatum dialysatum 320.
Ferrum pulveratum 310.
Ferrum reductum 310.
Feuerstein 228.
Feuervergoldung 407.
Feuerwerkskörper 262.
Films 373.
Filter 3, 4.
Filterkerze 3.
Filtrieren 3, 4.
Fixieren 375.
Fixiernatron 375.
Flaschenkapseln 403.
Fliegenstein 383.
Flintglas 285.
Fluor 17, 26, 88.
Fluorammonium 269.
Fluorcalcium 88, 89, 277.
Fluoreszenz 342.
Fluornatrium 242.
Fluorwasserstoff 89.
Fluorwasserstoffsäure 91.
Flusssäure 91.
Flussspat 88, 89, 277.
Formeln (empirische) 127.
— (Struktur-) 124.
Formiate 221.
Fumarolen 115, 191.

G.

Gadolinium 17.
Gallium 17.
Galmei 303, 306.
Galvanisieren 309.
Galvanoplastik 328.
Galvanostegie 328, 380.
Gärung 200.
Gasbürette 178, 206.
Gase (Löslichkeit) 65.
— (Trocknen der) 63.
Gasgesetze 18, 22, 65.
Gasglühlicht 275, 330.
Gasometer 70.
Gaspipette 178.
Gasteer 218.
Gaswasser 219.
Gefrieren 35, 38.
Gefrierpunkt 38.
Gefrierpunktserniedrigung 41, 42, 44, 45, 47.
Gemisch 2, 14, 15.
Germanium 17.
Geschmack (von Lösungen) 49, 51, 52.
Gesetz von Ampère 22.
— von Avogadro 22.
— von Hess 59.
— von Henry 64.
Gesetze von van't Hoff 247, 248.
Gewichts (Erhaltung des) 17, 20.
Gips 273, 279.
— (totgebrannter) 281.
Gipsbrennen 280.
Gipsstein 279.
Gipsverband 280.
Glas 229, 285.
Glasätzen 91, 231.
Glasur 297, 351.
Glaubersalz 251.
Glaziale Phosphorsäure 187.
Gleichgewicht 35, 61.
Gleichungen (chemische) 26, 52.
Glühlampen 275.
Glühlampenfäden 410.
Glühstrümpfe 275.
Gold 17, 26, 406.
Goldamalgam 407.
Goldchlorid 408.
Goldionen 408.
Goldlegierungen 407.
Goldmünzen 407.
Goldsand 406.
Goldschwefel 400.
Grammkalorie 34, 57.
Grammolekel 26.
Granulieren 79.
Graphische (Darstellung) 6, 7.
Graphit 194, 196.
Graues Zinn 401.
Grenzdruck 177.
Grubengas 213.
Guano 149.
Gusseisen 310.

H.

Haarfärbemittel 87. 288.
Hahn (Daniellscher) 81.
Halbdurchlässig 246.
Halbedelsteine 227.
Halbhydrat 280.
Halogene 88.
Hartblei 347.
Härte (des Wassers) 284.
Hartglas 285.
Hausmannit 332.
Helium 17, 26. 152, 344.
Hirschhornsalz 272.
Hochofen 309.
Höllenstein 378.
Holzkohle 195.
Homogen 2.
Hydrargyriionen 361.
Hydrargyroionen 361.
Hydrate 238.
Hydrazin 159.
Hydrogenium 20, 26.
Hydrolyse 103, 186.
Hydroperoxyd 82.
Hydrosulfide 124.
Hydroxyl 51.
Hydroxylamin 159.
Hydroxylaminhydrat 160.
Hygrometer 325.
Hygroskopisch 62.
Hypobromite 112.
Hypochlorite 101.
Hypojodite 116.
Hypophosphite 189.
Hyrgol 360.

I.

Indikator 55.
Indisches Feuer 383.
Indium 17.
Ionen 46, 47, 50.
Ionisierungsbestreben 343.
Iridium 17, 410.
Isotrop 34.

J.

Jenenser Glas 285.
Jod 17, 26, 113.
Jodammonium 270.
Jodate 116.
Jodbestimmung 143, 379, 381.
Jodide 113.
Jodionen (Nachweis) 116.
Jodkalium 261.
Jodnatrium 250.
Jodoform 216.
Jodometrie 143.
Jodpentoxyd 117.
Jodsäure 116.
Jodsäureanhydrid 117.
Jodstärke 114.
Jodstickstoff 161.
Jodtinktur 115.
Jodtrichlorid 117.
Jodwasserstoff 115.
Jodwasserstoffsäure 115.

K.

Kabel (elektrische) 347, 352.
Kadmium 17, 26, 306, 307.
Kadmiumamalgam 307.
Kadmiumgelb 307.
Kadmiumhydroxyd 307.
Kadmiumoxyd 307.
Kadmiumsulfat 307.
Kadmiumsulfid 307.
Kainit 263.
Kali 259.
Kaliglas 285.
Kalium 17, 26, 258.
— (Bestimmung) 411.
Kaliumantimonit 396.
Kaliumantimonyltartrat 399.
Kaliumauricyanid 409.
Kaliumaurocyanid 409.
Kaliumbicarbonat 266.
Kaliumbichromat 339,
Kaliumbromid 261.
Kaliumcarbonat 265.
Kaliumchlorat 70, 106, 262.
Kaliumchlorid 260.
Kaliumchromat 338, 379.
Kaliumcyanid 267.
Kaliumdichromat 339.
Kaliumferricyanid 323.
Kaliumferrocyanid 322.
Kaliumfluorid 88.
Kaliumhydroxyd 259.
Kaliumhypochlorit 261.
Kaliumionen (Nachweis) 268.
Kaliumjodid 261.
Kaliummanganat 333.
Kaliumnitrat 264.
Kaliumnitrit 265.
Kaliumoxalat 267.
Kaliumpercarbonat 266.
Kaliumperchlorat 262.
Kaliumpermanganat 333.
Kaliumpersulfat 142.
Kaliumplatinichlorid 411.
Kaliumpyroantimoniat 399.
Kaliumpyrosulfat 264.
Kaliumsilbercyanid 380.
Kaliumsilikat 267.
Kaliumstannat 405.
Kaliumsulfat 263.
Kaliumsulfhydrid 263.

Kaliumsulfid 263.
Kaliumsulfocyanid 267.
Kaliumwasserstoff 258.
Kalk (gebrannter) 274.
Kalkbrennen 274.
Kalklicht 81, 274.
Kalkmilch 276.
Kalkseife 284.
Kalkspat 282.
Kalkstein 273, 283.
Kalkstickstoff 282.
Kalkwasser 276.
Kalomel 361.
Kalorie 34, 57.
Kalorimeter 58.
Kältemaschinen 208.
Kaolin 296.
Karburieren 219.
Karnallit 260, 298, 300.
Kassiterit 400.
Katalyse 13.
Katalysator 13, 70.
Kathode 68.
Kationen 46.
Kautschuk 121.
Kayserzinn 402.
Keime 253, 374.
Kesselstein 284.
Kieselfluorwasserstoffsäure 230.
Kieselgur 228.
Kieselsäuren 229.
Kieselsäureanhydrid 229.
Kleesalz 268.
Knallgas 10, 14, 16, 58.
Knallgasflamme 80, 274.
Knick (in der Löslichkeitskurve) 252.
Knochenasche 184, 281.
Knochenkohle 195.
Kobalt 17, 26, 324.
Kobaltioxyd 325.
Kobaltochlorid 325.
Kobaltooxyd 325.
Kobaltsilikat 326.
Kobaltsulfat 326.
Kochgeschirr (aus Aluminium) 292.
— (aus Kupfer) 353.
— (aus Nickel) 327.
Kochsalz 243.
Kochsalzlösung (physiologische) 245.
Kohle 194.
Kohlendämpfe 209.
Kohlendioxyd 199.
Kohlendioxydassimilation 204.
Kohlenoxychlorid 211.
Kohlenoxyd 208, 329, 358, 411.
— (Nachweis) 210.
Kohlenoxydschnee 209.
Kohlensäure 199, 203.
Kohlensäureanhydrid 199.
Kohlensäurebestimmung 205, 207.
Kohlensäureschnee 202.
Kohlenstoff 17, 26, 194.
Kohlenstoffassimilation 204.
Kohlenwasserstoffe (schwere) 219.
Koks 194, 218.
Kolloidale Lösungen 40.
Kolloide 40.
Kolorimetrie 171.
Komplexe Salze 321.
Königswasser 165, 171.
Konservenbüchsen 403.
Konservieren (von Nahrungsmitteln) 38, 193.
Konstantan 354.
Kontaktsubstanzen 13.
Kontaktverfahren 135.
Kontaktwirkungen 13.
Kontraktion 139.
Konversion 264.
Konversionssalpeter 264.
Kopien (photographische) 377.
Korngrösse 280, 289.
Korund 293.
Kreide 273, 283.
Kreislauf (des Kohlenstoffs) 205.
Kristalle 34.
Kristallhydroperoxyd 82.
Kristalloide 40.
Kristallwasser 94.
Kryolith 291, 295.
Krypton 17, 26, 152.
Kühler 4.
Kupfer 17, 26, 352.
Kupferarsenit 388.
Kupferbrühe 356.
Kupferchlorür 358.
Kupferglanz 358.
Kupferhammerschlag 352.
Kupferkies 352.
Kupferlasur 357.
Kupferlegierungen 353.
Kupfernickel 326.
Kupferoxydul 357.
Kupfersulfür 358.
Kupfervitriol 355.

L.

Lachgas 174.
Lackmus 49, 55.
Lackmuspapier 99.
Ladung (elektrische) 125.
Lanthan 17.
Lapis infernalis 378.
— lazuli 297.
Lasurstein 297.
Latentes (Bild) 373.
Legierungen 236.
Leichtmetalle 291.

Letternmetall 347, 394.
Leuchten (des Phosphors) 177.
Leuchtfarben 279.
Leuchtgas 218, 219.
Lignit 194.
Lipowitzsche Legierung 391.
Liquor stipticus 320.
Lithium 17, 26, 232.
Lithiumcarbid 234.
Lithiumcarbonat 234.
Lithiumchlorid 233.
Lithiumhydroxyd 234.
Lithiumnitrid 233.
Lithiumoxyd 232.
Litholytica 234.
Lithotryptica 234.
Löschen (des Kalks) 275.
Löslichkeit 6, 8.
— (von Gasen) 65.
— (von Salzen) 6, 8.
Löslichkeitskurve 7.
Löslichkeitsprodukt 240.
Löslichkeitstabelle 6, 65.
Lösung 2, 38.
– (Bredigsche) 40, 86, 410.
Lösungen (feste) 236, 310.
— (gesättigte) 5.
— (kolloidale) 39.
— (normale) 141.
— (Pseudo) 39.
— (übersättigte) 8.
— (ungesättigte) 8.
— (verdünnte) 41.
— (wahre) 40.
Lösungsgleichgewicht 239.
Lösungswärme 270.
Löten 255, 270.
Luft 151.
Luftballons 79.
Luftverdrängungsverfahren 30.

M.

Magnalium 298.
Magnesia (gebrannte) 299.
Magnesiamischung 301.
Magnesium 17, 26, 297.
Magnesiumammoniumarseniat 390.
Magnesiumammoniumphosphat 301.
Magnesiumcarbonat 302.
Magnesiumchlorid 300.
Magnesiumhydroxyd 299.
Magnesiumlicht 298.
Magnesiumnitrid 150, 301.
Magnesiumoxyd 299.
Magnesiumphosphate 301.
Magnesiumsilikate 302.
Magnesiumsulfat 301.
Magnesiumsulfid 300.
Magneteisenstein 318.
Malachit 357.
Mangan 17, 26, 330.
Manganalaun 332.
Manganchlorür 331.
Manganglanz 331.
Manganichlorid 332.
Manganiionen 330.
Manganioxyd 331.
Manganisulfat 332.
Manganit 331.
Manganochlorid 331.
Manganohydroxyd 331.
Manganoionen 330.
Manganooxyd 330.
Manganosulfat 331.
Manganosulfid 331.
Manganoxydul 330.
Manganoxyduloxyd 331.
Manganperoxyd 332.
Mangansäure 333.
Marienglas 279.
Marmor 273, 283.
Massanalyse 56.
Massenwirkungsgesetz 240.
Massicot 338.
Maximalspannung 36.
Meerschaum 302.
Melasse 266.
Membranen (semipermeable) 246, 357.
— (tierische) 40.
Mennige 348.
Mercuriammoniumchlorid 362.
Mercurichlorid 363.
Mercuricyanid 366.
Mercuriionen 361.
Mercurijodid 365.
Mercurioxyd 362.
Mercurisulfat 366.
Mercurisulfid 366.
Mercurochlorid 361.
Mercuroionen 361.
Mercurojodid 362.
Mercuronitrat 362.
Mercurooxyd 361.
Mercurosulfat 362.
Messing 303, 353.
Messkolben 54.
Metaborsäure 192.
Metalle 232.
Metalloide 232.
Metaphosphorsäure 187.
Metastabil 37.
Metazinnsäure 405.
Meteorite 308.
Methan 213.
Methylorange 257.
Milchglas 285, 405.
Mineralwässer 64.
Misspickel 382.
Modifikationen (siehe Allotropie).

Mohrsches Salz 316, 335.
Mol 26.
Molarformel (des Wassers) 32.
Molargewicht 25.
Molekel 19.
Molekulargewicht 25.
Molekulargewichtsbestimmnng 31, 43.
Molybdän 17, 26, 340.
Molybdänglanz 340.
Molybdänsäureanhydrid 340.
Molybdänsesquioxyd 341.
Molybdate 340.
Monotropie 177, 394.
Monovalenz 126.
Mörtel 276.
Moussierende Getränke 208.
Münzmetall 353.
Muschelkalk 283.
Musivgold 406.

N.

Nahrungsmittel 38.
Naphtalin 36.
Natrium 17, 26, 234.
Natriumamalgam 237.
Natriumamid 156, 159.
Natriumbicarbonat 203, 257.
Natriumbisulfat 254.
Natriumbisulfit 251.
Natriumborat 192, 255.
Natriumbromat 113.
Natriumbromid 108, 110, 249.
Natriumcarbonat 203, 256.
Natriumchlorat 250.
Natriumchlorid 243.
Natriumchromat 338.
Natriumdichromat 339.
Natriumfluorid 242.
Natriumhydroxyd 238.
Natriumhypobromit 113, 250.
Natriumhypochlorit 103, 250.
Natriumhypojodit 116.
Natriumjodat 116.
Natriumjodid 250.
Natriumnitrat 162, 255.
Natriumperchlorat 107, 250.
Natriumperoxyd 235, 238.
Natriumphosphate 185, 255.
Natriumpolysulfide 251.
Natriumpyroantimoniat 399.
Natriumpyrosulfat 254.
Natriumsilberthiosulfat 376.
Natriumsilikat 229, 257.
Natriumstannat 403, 405.
Natriumstannit 403.
Natriumsulfat 251.
Natriumsulfid 251.
Natriumsulfit 132, 251.
Natriumsulfostannat 406.
Natriumtetrathionat 143.
Natriumthiosulfat 142, 254, 375.
Natriumuranat 343.
Natron 242.
Natronhydrat 242.
Natronkalk 275.
Natürliche Gruppen 413.
Negativ (photographisches) 373.
Neodym 17.
Neon 17, 26, 152.
Nesslersches Reagens 157, 365.
Neusilber 353.
Neutrale Salze 124.
Neutralisationswärme 59.
Neutralisieren 51, 53, 54.
Nichtmetalle 232.
Nickel 17, 26, 326.
Nickelihydroxyd 329.
Nickelin 354.
Nickelioxyd 329.
Nickelkohlenoxyd 329.
Nickelohydroxyd 327.
Nickelooxyd 327.
Nickelsulfat 328.
Nickelsulfid 328.
Nickeltetracarbonyl 329.
Niederschlagsmembranen 246, 357.
Niobium 17.
Nitrate 162.
Nitride 150.
Nitrieren 165.
Nitrifizierende Bakterien 162.
Nitrite 169.
Nitrogruppe 165.
Nitron 165.
Nitroschwefelsäure 171.
Nitrosogruppe 171.
Nitrosylchlorid 171.
Normale Salze 126.
Normalität 53.
Normallösungen 141.

O.

Ofen (elektrischer) 197.
Ölbildendes Gas 216.
Opal 228.
Operment 388.
Ordinate 7.
Organische Chemie 194.
Orgelpfeifenmetall 347.
Orthoantimonsäure 399.
Orthoarsensäure 388.
Orthobleisäure 349.
Orthoborsäure 191.
Orthokieselsäure 229.
Orthophosphorsäure 184.
— (Nachweis) 341.
Osmium 17, 26, 412.
Osmiumglühlampe 412.
Osmiumsäure 412.

Osmiumtetroxyd 412.
Osmometer 246, 357.
Osmotischer Druck 246.
Oxalate 221.
Oxalsäure 221.
Oxydation 73, 80, 122, 311.
Oxyde 73.
Oxydimetrie 334.
Oxygenium 20, 26, 66.
Ozon 75, 89, 179.

P.

Palladium 17, 26, 412.
Palladichlorwasserstoffsäure 412.
Passivität 165, 292, 309.
Patina 353.
Pechblende 341.
Perchlorate 107.
Pergamentpapier 139.
Perhydrol 87.
Perjodsäure 117.
Perlen (des Sodawassers) 65.
Permanentweiss 289.
Permangansäure 333.
Perschwefelsäure 141.
Persulfate 141.
Phosgengas 211.
Phosphite 188.
Phosphoniumjodid 180.
Phosphor 17, 26, 174, 175.
Phosphorbronze 353.
Phosphorglas 187.
Phosphorige Säure 188.
Phosphorit 281.
Phosphormolybdänsäure 341.
Phosphornekrose 180.
Phosphoroxychlorid 188.
Phosphorpentachlorid 182.
Phosphorpentoxyd 183.
Phosphorsäuren 184, 186, 187.
Phosphorsäurebestimmung 341, 342.
Phosphorsesquisulfid 190.
Phosphortribromid 183.
Phosphortrichlorid 181.
Phosphorwasserstoff 180.
Photographie 373.
Pinksalz 406.
Pipette 54.
Platin 17, 26, 409.
Platinasbest 136.
Platinbimsstein 12, 16.
Platinchlorür 410.
Platinhydroxyd 410.
Platinichlorid 411, 412.
Platinichlorwasserstoffsäure 411.
Platinionen 410.
Platinisulfid 412.
Platinlösung (Kolloidale) 38, 86, 410.
Platinmohr 76, 109, 134, 410.
Platinochlorid 410.
Platinochlorwasserstoffsäure 411.
Platinocyankalium 411.
Platinschwamm 410.
Platinsol 40, 410.
Platten (phot.) 373.
Plombieren (der Zähne) 307.
Plumbate 349.
Plumbite 348.
Poliermittel 302, 405.
Polymorphie 118, 282.
Polysulfide 129.
Porzellanerde 296.
Positiv (photographisches) 377.
Pottasche 265.
Praseodym 17.
Proportionen (Gesetz der konstanten) 18, 20.
— (Gesetz der multiplen) 19, 20.
Pseudolösungen 39.
Pyrit 315.
Pyroantimonsäure 399.
Pyroborsäure 192.
Pyrolusit 330, 332.
Pyrophore (Metalle) 200, 309.
Pyrophosphorsäure 186.

Q.

Quadrivalenz 126.
Quarz 227.
Quarzsand 229.
Quecksilber 17, 26, 359.
— (Nachweis) 359, 404.
Quecksilberchlorid 363.
Quecksilberchlorür 361.
Quecksilberchlorwasserstoffsäure 364.
Quecksilberionen 361.
Quecksilberjodid 365.
Quecksilberoxyd 69, 362.
Quecksilberoxydul 361.
Quecksilbersulfid 366.

R.

Radium 17, 26, 290, 343.
Radiumstrahlen 411.
Rattengift 387.
Rauchende (Schwefelsäure) 135.
Rauchtopas 227.
Reagens (Nesslers) 157, 365.
Reaktion 12.
— (umkehrbare) 35, 61.
— (Einfluss der Temperatur) 12.
Reaktionsbeschleunigung 13.
Reaktionsgeschwindigkeit 13, 14, 38.
Realgar 383.
Reduktion 80, 122, 311.
Regulus 324, 372.
Reifen (des Bromsilbers) 373.

Retorte 194, 218.
Retortenkohle 92, 194.
Reversible (Reaktion) 35, 61.
Rheotan 354.
Rhodanate 225.
Rhodangruppe 225.
Rhodankalium 225.
Rhodanwasserstoffsäure 225.
Rhodium 17.
Röntgenstrahlen 411.
Rosesche Legierung 391.
Rösten 71, 136, 303.
Rotbleierz 335.
Roteisenstein 318.
Rotgültigerz 367.
Rotguss 353.
Rotkupfererz 352, 357.
Rubidium 17.
Rubin 293.
Rubinglas 285, 407.
Russ 195, 217.
Ruthenium 17.

S.

Salmiak 156, 269.
Salmiakgeist 158.
Sal mirabile 251.
Salpeter 264.
Salpeterplantagen 264.
Salpetersäure 162.
— (absolute) 163.
— (rote, rauchende) 167.
Salpetersäureanhydrid 166.
Salpetersäurebestimmung 314.
Salpetrige Säure 168.
Salpetrigsäureanhydrid 169.
Salzbildner 88.
Salze 52.
— (basische) 293, 313.
— (neutrale) 124, 126.
— (normale) 126.
— (saure) 124.
Salzsäure 97.
Sand 227.
Sandbad 130.
Saphir 293.
Sättigung 5.
Säuerlinge 199.
Sauerstoff 11, 17, 26, 66, 349.
Sauerstoffsäuren 141.
Säureanhydride 100.
Säurechloride 145.
Säuren 48.
— (ein- und mehrbasische) 124.
Scandium 17.
Schamotte 296.
Scheidekunst 1.
Scheidetrichter 208.
Scheidewasser 166.
Scherbenkobalt 382.
Schiesspulver 166, 265.
Schiffchen 394.
Schlagende Wetter 214.
Schleifmittel 231, 302.
Schlippesches Salz 400.
Schmelztemperatur 35.
Schmelzwärme (latente) 34, 35.
Schmiedeeisen 310.
Schminke 302, 392.
Schmirgel 293.
Schnelllot 391.
Schreien (des Kadmiums) 306.
— (des Zinns) 400.
Schrot 347.
Schwefel 17, 26, 118.
Schwefelammonium 270.
Schwefelblumen 121.
Schwefeldioxyd 121, 130.
Schwefeleisen 314.
Schwefelkohlenstoff 222.
Schwefelleber 263.
Schwefelsäure 135.
Schwefelsäureanhydrid 130, 132, 134.
Schwefeltrioxyd 134.
Schwefelwasserstoff 122.
Schwefelwasserstoffsäure 123.
Schweflige Säure 131.
Schwerspat 287, 289.
Seife 242, 266.
Selbstentzündung 315
Selen 17, 26, 145.
Selendioxyd 146.
Seleniate 147.
Selenide 146.
Selenige Säure 146.
Selensäure 147.
Selenwasserstoff 146.
Semipermeable (Membranen) 246, 357.
Sicherheitslampe 215.
Sicherheitsrohr 385.
Sicherung 392.
Siedepunktserhöhung 44.
Silber 17, 26, 367.
Silberammonium 370.
Silberbestimmung 372, 379, 381.
Silberblick 367.
Silberbromid 110, 372.
Silberchlorat 106.
Silberchlorid 96, 98, 370.
Silberchromat 379.
Silbercyanid 380.
Silberfluorid 378.
Silberglas 285.
Silberglanz 367.
Silberhornerz 367, 370.
Silberionen (Nachweis) 370.
Silberjodid 116, 378.
Silberkeime 374.
Silberlösung 38.

Silbermünzen 369.
Silbernitrat 378.
Silberoxyd 369.
Silberperoxyd 76.
Silberregulus 372.
Silberrhodanid 381.
Silbersubchlorid 371.
Silbersulfid 378.
Silicium 17, 26, 226.
Siliciumbronze 353.
Siliciumcarbid 231.
Siliciumdioxyd 227.
Siliciumfluorid 230.
Siliciumwasserstoff 227.
Silikate 229.
Smalte 326.
Soda 203, 256.
Sodawasser 65.
Spannungsreihe der Metalle 346.
Speckstein 302.
Speisegeschirr 348.
Spektralanalyse 233.
Sperrflüssigkeit 71.
Spiegeleisen 330.
Spiritus Dzondii 158.
— fumans Libavii 406.
Spratzen (des Silbers) 368.
Stahl 310.
Stahlpräparate 317.
Stangenschwefel 121.
Stannate 403.
Stannichlorid 405.
Stannichlorwasserstoffsäure 406.
Stannihydroxyd 404.
Stanniionen 403.
Stanniol 401.
Stannioxyd 405.
Stannisulfid 404, 406.
Stannite 403, 405.
Stannochlorid 403.
Stannohydroxyd 403.
Stannoionen 403, 404.
Stannosulfid 404.
Stärke (der Basen) 50.
— (der Säuren) 49.
Stearinkerzenfabrikation 193.
Stecknadeln 403.
Steinkohle 194.
Steinsalz 243.
Stibium 393.
Stickoxyd 172.
Stickoxydul 173.
Stickstoff 17, 26, 149.
Stickstoffassimilation 151.
Stickstoffbakterien 150.
Stickstoffoxyd 172.
Stickstoffoxydul 173.
Stickstoffpentoxyd 166.
Stickstoffperoxyd 167.
Stickstofftrioxyd 168.
Stickstoffwasserstoffsäure 159.
Strass 285.
Strontianit 287.
Strontium 17, 26, 286.
Strontiumbromid 287.
Strontiumcarbonat 287.
Strontiumhydroxyd 286.
Strontiumionen (Nachweis) 287.
Strontiumjodid 287.
Strontiumnitrat 286.
Strontiumoxyd 286.
Strontiumsulfat 286.
Strukturformeln 127.
Sublimat 363.
Sublimation 114.
Sublimationsdruckkurve 37.
Sublimationsspannung 36.
Sublimatpastillen 364.
Sublimieren 114.
Sulfarseniationen 390.
Sulfate 135.
Sulfhydride 124.
Sulfide 124.
Sulfite 131.
Sulfitlauge 132, 251.
Sulfocarbonate 223.
Sulfocyangruppe 225.
Sulfokohlensäure 223.
Sulfosalze 406.
Sulfurylchlorid 144, 145.
Sumpfgas 213.
Superphosphat 186, 281.
Sylvin 260.
Symbole 25.
Sympathetische Tinte 325.
Synthese 18.
Systematisierung (der Elemente) 413.

T.

Talk 302.
Tantal 17.
Teilungsgesetz 111.
Teilungskoeffizient 112, 114.
Tellur 17, 26, 145, 147.
Tellurdioxyd 148.
Telluride 147.
Tellurige Säure 148.
Tellursäure 148.
Tellursäureanhydrid 148.
Tellurwasserstoff 148.
Terbium 17.
Tetraborsäure 192.
Tetrachlorkohlenstoff 216.
Tetrathionsäure 143.
Thallium 17.
Thermochemie 59.
Thermometer (Beckmannsches) 42.
Thiokohlensäure 223.
Thioschwefelsäure 142.

Thiosulfate 142.
Thomasphosphatmehl 310.
Thomasschlacke 281.
Thor 17, 26, 275.
Thulium 17.
Tinkal 255.
Tinte 317.
Titan 17.
Titrieren 55, 140.
Tombak 353.
Ton 296.
— (gebrannter) 297.
Tonbad 377, 408.
Tonen 377, 408.
Tonerde 293.
Tonwaren 296.
Torf 194.
Totbrennen (des Gipses) 280.
Traubenkrankheit 121, 356.
Trinkwasser (Ammoniak im) 365.
— (organische Stoffe im) 335.
— (salpetrige Säure im) 170.
Trinkwasserreinigung 77, 356.
Trivalenz 126.
Trockenrohr 64.
Trocknen (von Flüssigkeiten) 356.
Tropfstein 284.
Tüpfelprobe 342.
Turpethum minerale 366.
Turnbulls Blau 323.

U.

Überbromsäure 113.
Überchlorsäure 106, 107.
Übermangansäure 333.
Übersättigte Lösungen 8.
Übersättigung 8.
Überschwefelsäure 141.
Ultramarin 297.
Umsetzung 12.
Umsetzungsgeschwindigkeit 13, 14, 38.
Umwandlung (umkehrbare) 35, 61.
Umwandlungspunkt 37.
Umwandlungstemperatur 36, 119.
Ungesättigte Verbindungen 211.
Unlösliche Stoffe 6.
Unterbromige Säure 112.
Unterchlorige Säure 100.
Unterchlorigsäureanhydrid 100.
Unterkühlung 37.
Unterphosphorige Säure 189.
Unterphosphorsäure 189.
Unterschwefligsaures Natrium 254.
Uran 17, 26, 341.
Urancarbid 216.
Urangelb 343.
Uranglas 343.
Uranoxyd 342.
Uranpecherz 341.
Uranstrahlen 343.
Urantrioxyd 342.
Uranylacetat 342.
Uranylionen 342.
Uranylnitrat 342.
Uranylphosphat 342.

V.

Vakuumgefässe 153, 379.
Valenz 126.
— (veränderliche) 144.
Vanadin 17.
Verbindung 14, 15.
— (gesättigte) 211.
— (ungesättigte) 211.
Verbrennung 72.
Verbrennungswärme 81.
Vergiftung (von Kontaktsubstanzen) 137.
Vergolden 360.
Verkupfern 356.
Vernickeln 328.
Verschiebung (des Gleichgewichts) 61.
Versilbern 360, 380.
Verstärken (von Negativen) 376.
Verwittern 94.
Vierwertigkeit 126.
Vitriolöl 135.
Vorlage 4.

W.

Wärmeentwicklung 13, 51.
Wärmesummen (Gesetz der konstanten) 59.
Wärmetönung 57.
Waschflasche 64.
Wasser 2, 4, 33.
— (destilliertes) 5.
— (filtriertes) 4.
Wasserbad 92.
Wasserdampf 2, 33.
Wassergas 210.
Wasserglas 229.
Wasserleitungsröhren 401.
Wassers (Härte des) 284.
— (Prozentische Zusammensetzung des) 27.
Wasserstoff 11, 17, 26, 78.
Wasserstoffionen 117.
Wasserstoffperoxyd 82.
Weichlot 402.
Weinsäure 266, 268.
Weinstein 266, 399.
Weissblech 309, 402.
Weissbleierz 350.
Weissnickelkies 326.
Wertigkeit 126.
Wismut 17, 26, 391.
Wismuthydroxyd 392.

Wismutlegierungen 391.
Wismutnitrat 392.
Wismutoxyd 392.
Witherit 290.
Wolfram 17.
Woodsche Legierung 391.
Woulfesche Flasche 135.
Wurstersches Reagens 77.
Wurzelknöllchen 151.

X.

Xenon 17, 26, 152.

Y.

Ytterbium 17, 26, 152.
Yttrium 17.

Z.

Zahnplomben 307.
Zapfenlagermetall 347.
Zerstäubung (elektrische) 39, 407.
Zink 17, 26, 303.
Zinkate 304.
Zinkblende 303, 305.
Zinkcarbonat 303, 306.
Zinkchlorid 305.
Zinkhydroxyd 304.
Zinkionen (Nachweis) 305.
Zinkjodid 305.
Zinkoxyd 304.
Zinkspat 306.
Zinkstaub 303.
Zinksulfat 305.
Zinksulfid 305.
Zinkweiss 304.
Zinn 17, 26, 400.
Zinnamalgam 402.
Zinnchlorür 403.
Zinngeschrei 400.
Zinnhydroxyd 404.
Zinnlegierungen 402.
Zinnober 359, 366.
Zinnoxyd 405.
Zinnoxydul 404.
Zinnpest 401.
Zinnsalz 404.
Zinnsäuren 405.
Zinnschiffchen 400.
Zinnstein 400.
Zinnsulfid 404 406.
Zinnsulfür 404.
Zinntetrachlorid 405.
Zirkon 17, 26, 274.
Zorgit 145.
Zucker (Nachweis) 358.
Zuckerkohle 195.
Zuckerlösung 2.
Zündhölzchen 179, 190.
Zündkirsche 292.
Zurückgehen (des photographischen Bildes) 376, 377.
Zurücktitrieren 381.
Zweibasische Säuren 124.
Zweiwertigkeit 126.

Druck von Poeschel & Trepte, Leipzig.

Demco No. 28-674
Card Catalog Filing Flag

JUN 26 1916
NOV 5 1919
JAN 11 1921
JUN 7 1921
NOV 14 1921
DEC 14 1921
JAN 14 1922
JUN 16

Druck von Poeschel & Trepte, Leipzig.